



Impact de la lumière sur la couche active des cellules photovoltaïques organiques

Matthieu Manceau

► To cite this version:

Matthieu Manceau. Impact de la lumière sur la couche active des cellules photovoltaïques organiques. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT : 2009CLF21971 . tel-00725062

HAL Id: tel-00725062

<https://theses.hal.science/tel-00725062>

Submitted on 23 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 1971

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°618**

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par **Matthieu MANCEAU**

<p>IMPACT DE LA LUMIERE SUR LA COUCHE ACTIVE DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES</p>

Soutenue publiquement le 30 Octobre 2009 devant la commission d'examen :

Président :	HADZIIOANNOU Georges	Professeur des Universités
Rapporteurs :	FOUASSIER Jean-Pierre KREBS Frederik	Professeur des Universités Senior Scientist
Examineurs :	GARDETTE Jean-Luc GUILLEREZ Stéphane LEMAITRE Noëlla RIVATON Agnès	Professeur des Universités Ingénieur CEA Ingénieur CEA Directeur de Recherche CNRS

à Mam'

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.
La théorie et la pratique sont bien souvent réunies : rien ne fonctionne et personne ne sait pourquoi. »*

Albert Einstein

En tout premier lieu, je voudrais remercier le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et la Région Auvergne qui ont co-financé ce travail.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire à Clermont-Ferrand (LPMM UMR CNRS / UBP 6505) et du Laboratoire des Composants Solaires du CEA-INES à Chambéry. Je tiens donc à remercier les responsables respectifs de ces deux unités qui m'ont accueilli dans leur structure, à savoir Claire Richard du côté du LPMM, et Jean-Paul Garandet puis Dick Heslinga du côté du LCS.

Je tiens aussi à remercier Georges Hadziioannou, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Frederik Krebs, Senior Scientist au Risø National Laboratory for Sustainable Energy, et Jean-Pierre Fouassier, Professeur à l'Université de Haute Alsace qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université.

Je voudrais bien évidemment remercier Jean-Luc Gardette, Professeur à l'Université Blaise Pascal, ainsi que Stéphane Guillerez, Ingénieur CEA, qui ont assuré la direction de ces trois années de thèse. Mes plus sincères remerciements vont tout autant à Agnès Rivaton, Directeur de Recherche au CNRS, et à Noëlla Lemaître, Ingénieur CEA, qui ont co-encadré ce travail. Pour leur disponibilité, leur aide, leurs connaissances et leurs qualités humaines je voudrais simplement leur adresser un grand merci à tous les quatre.

Je remercie aussi tout particulièrement Sylvain Chambon (certainement la personnalité la plus célèbre d'Ardèche après Jean Ferrat) pour son aide si souvent demandée et jamais refusée.

Merci aussi à toutes les personnes avec qui j'ai mené des études communes au cours de ces trois ans. Merci donc à Julien Gaume, Guillaume Monnier et Luc Bideux pour les expériences de Spectroscopie de Photo-électrons X réalisées au Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique (LASMEA, UMR CNRS / UBP 6002). Merci à Claire Szczepaniak et Christelle Blavignac du Centre d'Imagerie Cellulaire Santé (CICS, Université d'Auvergne Clermont 1) pour les clichés de Microscopie Electronique à Transmission. Merci à Anne-Marie Gélinaud de Casimir Techinauv pour les images de Microscopie Electronique à Balayage. Merci à Séverine Bellayer et Serge Bourbigot du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES, UMR CNRS / USTL 8008) pour les analyses EDX. Merci à

Nicolas Pichon et à Narcisse Siampiringue du Centre National d'Evaluation de Photoprotection (CNEP, Clermont-Ferrand) pour les clichés de microscopie optique. Merci à Pascal Wong Wah Chung pour les expériences de SPME. Merci à Pierre-Olivier Bussière pour les images AFM. Merci enfin à Ghislain Guyot pour les expériences sur l'oxygène singulet.

Merci aussi aux différentes personnes qui m'ont guidé dans les dédales de l'administration : Jean-Philippe « salut les filles » Debout, Haussmann Sow et Isabelle Roch au LPMM, ainsi que Pascale Brusini et Christine Mir au LCS.

Un merci général à tous les membres du LPMM qui ont contribué de près ou de loin à ce travail et que j'ai côtoyés durant cette thèse. Un merci particulier à tous les étudiants avec qui j'ai partagé tout ou partie de ces trois années (par ordre approximatif d'apparition) : Antoine, Solène, Denis, Freddy, Fatima, Michal, Branu, Lubomir, Catea, Florence, Mathieu, Marius, Anne, Boris, Christian, Delphine, Hanka, Harout, Fiona, Julien, Jeff, Marie, Marcello, Steeve, Aurélie, Mélanie, Maud, Jeanne-Marie, Natacha, Tiffany, Seb et bien sûr toutes celles et ceux que j'oublie de citer et qui auront bien raison de m'en vouloir !

Merci aussi à tous les membres de l'équipe du LCS de Chambéry pour leur accueil, leur aide et leur sympathie lors de mes séjours savoyards. Plus particulièrement, merci à Séverine pour les nombreux échantillons préparés (et son rôle déterminant dans l'ouverture des tubes en BAG), merci à Rémi pour l'exploitation des courbes $J(V)$, merci à Pascal pour son aide diverse et variée et merci à Stéphane C. pour les expériences « chaudronnesques ». Merci aussi à Solenn la bretonne, Arnaud le suisse et Mathilde la réunionnaise.

Merci à ma famille et à mes amis qui se sont déplacés pour la soutenance.

Merci à mon père et à ma sœur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE 1 FONCTIONNEMENT ET VIEILLISSEMENT DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES</u>	7
INTRODUCTION	9
I. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	10
I.1. L'effet photovoltaïque	10
I.2. Grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques	11
I.2.1. La densité de courant de court-circuit	12
I.2.2. La tension de circuit ouvert	13
I.2.3. Le facteur de forme	13
I.3. Matériaux	13
I.3.1. Le matériau donneur (type p).....	14
I.3.2. Le matériau accepteur (type n)	15
I.3.3. Bilan et stratégies d'amélioration.....	16
I.4. Architecture de la cellule et morphologie de la couche active	17
I.4.1. Choix de l'architecture.....	17
I.4.2. Contrôle de la morphologie	18
I.4.2.1 Caractérisation de la morphologie	19
I.4.2.2 Nature du solvant	20
I.4.2.3 Ratio donneur / accepteur.....	21
I.4.2.4 Traitement thermique	21
I.4.3. Stratégies d'amélioration	23
II. VIEILLISSEMENT DES CELLULES	24
II.1. Les causes et les effets sur le dispositif.....	24
II.1.1. Influence de l'eau et de l'oxygène	24
II.1.2. Impact de la lumière.....	25
II.1.3. Effet de la température.....	26
II.1.4. Bilan.....	28
II.2. Evolution des propriétés photovoltaïques au cours du temps	29
III. VIEILLISSEMENT DU MATERIAU POLYMER DONNEUR	33
III.1. Vieillissement en présence d'oxygène.....	33
III.1.1. Diminution de l'absorbance - Rôle de l'oxygène singulet.....	34
III.1.2. Augmentation de la masse molaire.....	36
III.2. Vieillissement en absence d'oxygène.....	39
III.3. Bilan	40
III.4. Vieillissement du P3HT au sein de la couche active - Rôle du PC ₆₀ BM.....	40
CONCLUSION.....	41
<u>CHAPITRE 2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</u>	43
I. MATERIAUX ET MISE EN ŒUVRE	45
I.1. Produits chimiques	45
I.2. Préparation des échantillons.....	45
I.2.1. Préparation des dépôts de P3HT et de P3HT / PC ₆₀ BM	45
I.2.2. Elaboration des cellules photovoltaïques	46
I.2.3. Préparation des dépôts pour le suivi morphologique	48
II. VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS	49
II.1. Vieillissement photochimique artificiel accéléré	49
II.1.1. Vieillissement en enceinte SEPAP 12-24.....	49
II.1.2. Cas particulier du vieillissement des cellules photovoltaïques	50
II.2. Vieillissement naturel	50
II.3. Vieillissement thermique	51
III. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	52
III.1. Spectroscopies	52
III.1.1. Spectroscopies optiques	52
III.1.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	52
III.2. Traitements physico-chimiques	53
III.2.1. Traitements de dérivation chimique	53
III.2.2. Traitements physiques	56
III.2.2.1 Thermolyse	56
III.2.2.2 Photolyse	56
III.3. Microscopies.....	57
IV. OXYGENE SINGULET	58
IV.1. Détection de l'oxygène singulet	58

IV.2. Réactivité de l'oxygène singulet vis-à-vis du P3HT	58
CHAPITRE 3 COMPORTEMENT PHOTOCHEMIE DU POLY(3-HEXYLTHIOPHENE).....	61
INTRODUCTION	63
I. COMPORTEMENT PHOTOCHEMIE EN PRESENCE D'OXYGENE	64
I.1. Suivi de la photo-oxydation	64
I.1.1. Analyse UV-visible	64
I.1.2. Analyse IR	64
I.1.3. Analyse cinétique	69
I.2. Comparaison avec le vieillissement thermique	70
I.2.1. Analyse UV-visible	70
I.2.2. Analyse IR	71
I.2.3. Analyse cinétique	74
I.3. Identification des produits formés	75
I.3.1. Cas des dérivés carbonylés	75
I.3.2. Cas des dérivés soufrés	79
I.3.2.1 Identification par spectroscopie IR et traitements de dérivation	80
I.3.2.2 Identification par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	81
I.3.3. Cas des dérivés hydroxylés	84
I.3.4. Bilan de l'identification	87
I.4. Rôle de l'oxygène singulet	88
I.4.1. $^1\text{O}_2$ est-il produit lors de l'irradiation du P3HT ?	88
I.4.2. $^1\text{O}_2$ provoque-t-il la dégradation du P3HT ?	90
I.5. Mécanisme de dégradation du P3HT	91
I.5.1. Oxydation de la chaîne alkyle	91
I.5.2. Oxydation du cycle thiophénique	93
II. COMPORTEMENT PHOTOCHEMIE EN ABSENCE D'OXYGENE	95
II.1. Analyse UV-visible	95
II.2. Analyse IR	96
II.3. Analyse cinétique	97
II.4. Comparaison avec le cas du MDMO-PPV	98
III. CORRELATION DU VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ACCELERE AVEC LE VIEILLISSEMENT NATUREL	100
III.1. En présence d'oxygène	100
III.2. En absence d'oxygène	102
CONCLUSION	104
CHAPITRE 4 COMPORTEMENT PHOTOCHEMIE DU MELANGE P3HT / PC₆₀BM	105
INTRODUCTION	107
I. VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE DE LA COUCHE ACTIVE SUR SUBSTRAT INERTE	108
I.1. Caractérisation du PC ₆₀ BM	108
I.2. Suivi spectroscopique	109
I.3. Rôle du PC ₆₀ BM	113
I.4. Comparaison avec le mélange MDMO-PPV / PC ₆₀ BM	115
I.5. Bilan	116
II. VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE DE LA COUCHE ACTIVE SUR SUBSTRAT VERRE / ITO / PEDOT:PSS	117
II.1. Suivi de l'absorbance UV-visible	118
II.2. Evolution du nombre de photons absorbés	121
II.3. Suivi de la morphologie	123
II.3.1. Evolution du multi-couches	123
II.3.2. Etude de la couche active	126
II.3.2.1 Caractérisation par microscopies optiques	126
II.3.2.2 Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission	128
II.4. Bilan	131
III. INFLUENCE DES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA COUCHE ACTIVE	133
III.1. Influence de la température de recuit du PEDOT:PSS	133
III.1.1. Suivi de l'absorbance UV-visible	133
III.1.2. Suivi morphologique	135
III.1.2.1 Microscopie optique	135
III.1.2.2 Microscopie électronique à transmission	136
III.1.3. Bilan	136
III.2. Influence de la nature de la couche active	138
III.2.1. Nature du P3HT	138
III.2.2. Taux de PC ₆₀ BM	139
III.2.3. Nature du solvant	140

III.3. Bilan	141
IV. CORRELATION DU VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ACCELERE AVEC LE VIEILLISSEMENT NATUREL	143
IV.1. Cas de la couche active sur substrat inerte	143
IV.2. Cas de la couche active sur substrat Verre / ITO / PEDOT:PSS	144
CONCLUSION.....	147
CHAPITRE 5 INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT DE LA COUCHE ACTIVE SUR LES PROPRIETES PHOTOVOLTAIQUES DES CELLULES.....	149
INTRODUCTION	151
I. PRINCIPE DE L'ETUDE	152
II. RESULTATS.....	154
II.1. Influence de la mise en tube.....	154
II.2. Suivi du vieillissement.....	155
II.2.1. Evolution du rendement de conversion	155
II.2.2. Evolution des paramètres caractéristiques des cellules	156
II.2.2.1 Evolution de la densité de courant de court-circuit.....	156
II.2.2.2 Evolution du facteur de forme	158
CONCLUSION.....	160
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	163
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169

INTRODUCTION GENERALE

Jusqu'au début du 19^{ème} siècle, les besoins énergétiques de l'Homme étaient presque exclusivement couverts par des énergies dites renouvelables : bois pour le chauffage, traction animale pour les transports, chute d'eau pour l'énergie mécanique... Puis arrivèrent le charbon, le pétrole, le gaz ou encore les combustibles nucléaires. Si bien qu'aujourd'hui, la part des énergies renouvelables n'atteint qu'à peine 15% de la consommation mondiale. Compte tenu du fait que cette consommation devrait doubler, voire tripler d'ici 2100, le monde risque d'être confronté à un épuisement des réserves fossiles, auquel viendra se superposer le problème de l'augmentation de l'effet de serre.

Pour y faire face, il est indispensable de recourir à des sources d'énergie propres et inépuisables telles que la géothermie, le vent, la biomasse, les marées ou bien le soleil. Parmi ces diverses possibilités, l'énergie solaire présente l'avantage unique d'être disponible sur toute la surface du globe, qui plus est de façon abondante ($\sim 3 \text{ kWh} / \text{m}^2 / \text{jour}$ en Europe), et de n'engendrer aucune émission de gaz à effet de serre en cours de fonctionnement. Cette énergie peut être exploitée sous forme thermique pour générer de la chaleur, ou bien sous forme photovoltaïque pour produire de l'électricité, comme l'a découvert Antoine Becquerel en 1839. Dans ce second cas, la conversion du flux de photons en courant électrique s'effectue à l'aide d'un dispositif appelé cellule photovoltaïque, ou plus communément cellule solaire.

Historiquement constituées de silicium, ces cellules ont longtemps nécessité plus d'énergie pour leur fabrication qu'elles n'étaient capables d'en produire pendant toute leur durée de vie. Fort heureusement, plusieurs décennies de recherche ont permis d'améliorer cette situation et, dorénavant, la balance énergétique s'équilibre au bout de 3 à 7 ans selon le niveau d'ensoleillement. Mais, en dépit de ces progrès importants, le coût technologique de la filière silicium demeure élevé et rend l'électricité produite trop coûteuse pour de nombreuses applications. En vue d'une commercialisation plus large, l'industrie photovoltaïque doit donc devenir plus compétitive et mettre au point des procédés de fabrication et des systèmes de conversion plus rentables. L'objectif visé est de diminuer le coût de l'énergie photovoltaïque à 1 €/W, alors qu'il se situe encore autour de 4 €.

Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs technologies innovantes ont vu le jour, et notamment celle des cellules photovoltaïques organiques. Alliant des avantages économiques (coût réduit), mécaniques (légèreté, flexibilité), et pratiques (commodité de mise en œuvre), elles pourraient occuper une place non négligeable dans les énergies du futur. Parmi les cellules organiques, on peut distinguer les cellules à « colorant » (dites cellules de Grätzel), les hybrides organique / inorganique et les « tout organique ». C'est à ce troisième type de dispositif que nous nous sommes intéressés.

Depuis une dizaine d'années, ces cellules « tout organique » ont suscité un engouement considérable, qui s'est traduit par d'importants efforts de recherche principalement orientés vers l'amélioration de l'efficacité de conversion. Ainsi, les progrès enregistrés ces dernières années ont permis d'atteindre le seuil des 5% de rendement en 2005,^[1,2] et très récemment, la barre des 6% vient même d'être franchie avec des cellules ne contenant qu'une seule couche active.^[3,4] Pour se rapprocher des standard du silicium (24 % en laboratoire, 15% sur les toits), des améliorations significatives sont encore attendues. A ce titre, des rendements potentiels de 10 à 15 % sont régulièrement évoqués dans la littérature.^[5,6] Pour atteindre ces valeurs, l'une des principales pistes suivies consiste à superposer plusieurs couches actives de natures différentes, de façon à collecter une plus grande partie du rayonnement solaire. C'est ce concept de cellules « tandem » qui a permis de porter le rendement de conversion à 6,5 %.^[7-9]

Ces résultats prometteurs ne doivent cependant pas occulter le fait qu'il reste un verrou majeur à lever avant d'envisager une exploitation réelle et une production massive : l'augmentation de la durée de vie des cellules. Compte tenu des rendements actuels, les dispositifs organiques ne peuvent être considérés comme viables que s'ils conservent leur efficacité initiale pendant au moins 5 années d'utilisation.^[10] Les premières études consacrées au suivi de l'évolution des propriétés photovoltaïques au cours du temps ont mis en évidence une perte rapide de performances due à la présence d'oxygène, de vapeur d'eau, et à l'impact de la lumière.^[11]

Pour remédier aux deux premiers problèmes, il est nécessaire d'encapsuler la cellule afin de l'isoler le plus possible de l'atmosphère ambiante. La conception et la réalisation de cette couche « barrière » fait actuellement l'objet d'une attention croissante. En revanche, très peu de recherches sont consacrées au troisième point, notamment en ce qui concerne la couche active.

C'est dans ce contexte qu'en 2003 le Laboratoire des Composants Solaires du Commissariat à l'Energie Atomique et le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire ont entamé une collaboration ayant pour objectif d'étudier le devenir des matériaux constitutifs de la couche active sous irradiation lumineuse. Une première étude a alors été conduite sur le système le plus performant de l'époque, le mélange MDMO-PPV / PC₆₀BM (voir page suivante).^[12]

Outre la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours du photo-vieillessement du polymère, ainsi que de son mélange avec le dérivé du fullerène, ces travaux ont permis de mettre en évidence une grande stabilité du système en absence d'oxygène. Ces analyses ont été les toutes premières à montrer que les produits utilisés pourraient offrir une durabilité de plusieurs années en conditions d'usage moyennant une encapsulation efficace.

Dans le cadre de ce travail de recherche, l'attention s'est portée sur le poly(3-hexylthiophène) (P3HT, voir ci-dessous) et le mélange P3HT / PC₆₀BM, qui est de loin le couple le plus utilisé à l'heure actuelle au sein des cellules solaires.

Le premier chapitre est une introduction générale aux cellules photovoltaïques « tout organique » à simple hétérojonction volumique. Après avoir explicité leur fonctionnement, nous détaillerons leur architecture, leur mise en œuvre et les matériaux utilisés. Puis, nous présenterons une vue d'ensemble de leur vieillissement, avant de nous focaliser sur la dégradation de la couche active et du polymère conjugué.

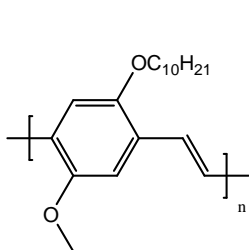
Après la partie expérimentale, un troisième chapitre sera consacré à la dégradation photochimique du P3HT en présence ou non d'oxygène. L'objectif de ce point est de mettre en évidence le mécanisme de photo-dégradation du P3HT.

Ensuite, nous aborderons l'étude du vieillissement photochimique de la couche active au sein de la cellule. Nous nous efforcerons alors de suivre la dégradation aussi bien d'un point de vue spectroscopique que morphologique. Le rôle du PC₆₀BM sera précisé, et l'influence de différents paramètres de mise en œuvre de la cellule sera présentée.

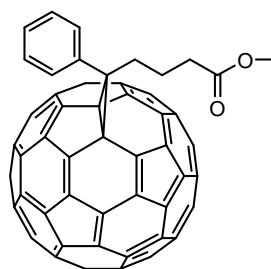
Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'influence du vieillissement de la couche active sur les performances du dispositif global, et notamment son rendement de conversion. Les données des chapitres précédents seront donc confrontées aux résultats relatifs aux propriétés d'usage des cellules.

Tout au long de ce travail, une attention particulière sera accordée à la transposition des résultats du vieillissement artificiel accéléré au vieillissement naturel. Ceci nous permettra d'évaluer le facteur d'accélération de l'enceinte de photo-vieillissement utilisée, et donc d'estimer la durée de vie des systèmes testés.

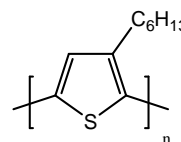
En conclusion, le but ultime de cette thèse est de répondre à la question suivante : la stabilité de la couche active limite-t-elle la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques, ou au contraire, garantit-elle une durabilité suffisante en conditions d'usage ?



Poly[2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-PPV]
MDMO-PPV



[6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle
PC₆₀BM



Poly(3-hexylthiophène)
P3HT

Structure chimique du MDMO-PPV, du PC₆₀BM et du P3HT

CHAPITRE 1

FONCTIONNEMENT ET

VIEILLISSEMENT DES CELLULES

PHOTOVOLTAIQUES ORGANIQUES

INTRODUCTION

L'utilisation des matériaux organiques pour des applications photovoltaïques est étudiée depuis les années 1970, mais le développement de cette voie a été limité pendant près de deux décennies par les faibles rendements de conversion obtenus. Depuis la fin des années 1990, la hausse rapide des performances a suscité un nouvel essor du photovoltaïque organique, aussi bien scientifique qu'économique. Ces nets progrès ont été rendus possibles notamment par l'utilisation de nouveaux matériaux et la conception de structures plus « sophistiquées ». Très schématiquement, les cellules sont constituées d'une couche active organique insérée entre deux électrodes, l'ensemble étant déposé sur un substrat transparent en verre ou en polymère (Figure 1). L'anode, qui doit être transparente, est dans la grande majorité des cas un oxyde d'indium et d'étain (ITO – $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}$), alors que la cathode est métallique (Al, Ca, Ag...). Concernant la couche active, elle est constituée de deux matériaux : l'un donneur d'électrons et l'autre accepteur. Des couches intermédiaires (PEDOT:PSS...) peuvent également être insérées entre la couche active et les électrodes afin d'améliorer les propriétés du dispositif.

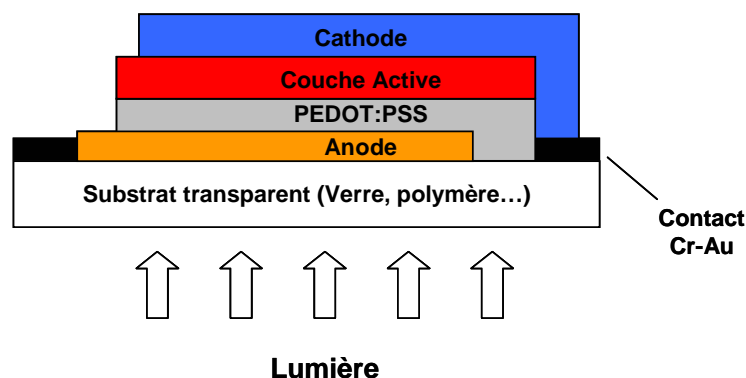


Figure 1. Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique à simple jonction

Dans ce chapitre bibliographique nous commencerons par détailler le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques, leurs paramètres caractéristiques ainsi que leur architecture et les matériaux couramment utilisés. Cette partie sera limitée au seul cas des cellules dites à simple jonction.

Puis, nous nous intéresserons au vieillissement de ces cellules. Quelles en sont les causes ? Comment affecte-t-il le dispositif et ses propriétés d'usage ?

Enfin, une dernière partie sera dédiée au vieillissement photochimique du polymère conjugué entrant dans la composition de la couche active.

I. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

I.1. L'effet photovoltaïque

La conversion de l'énergie lumineuse en électricité au sein d'une cellule photovoltaïque organique peut être décomposée en quatre étapes (Figure 2) : ^[13]

- absorption d'un photon et création d'un exciton ;
- diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation ;
- dissociation de l'exciton et création de porteurs de charges libres ;
- transport des charges et collecte aux électrodes.

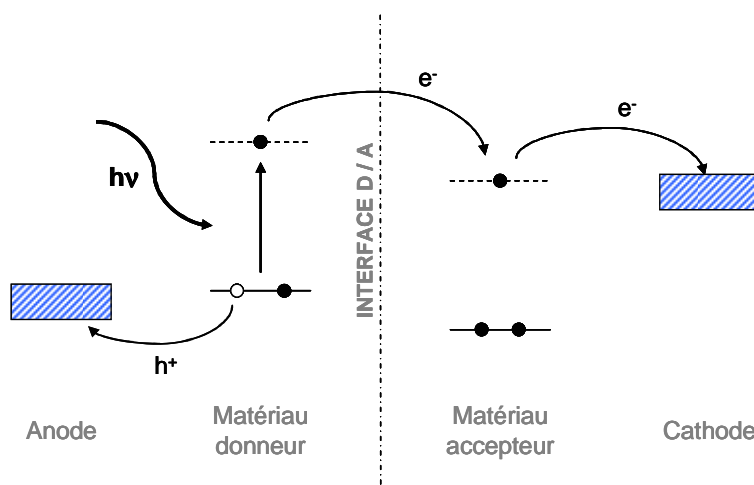


Figure 2. Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique (en trait plein les orbitales HOMO et en pointillés les LUMO)

L'absorption d'un photon d'énergie suffisante par un groupe chromophore du matériau donneur se traduit par la promotion d'un électron de l'orbitale HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) vers la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Ceci entraîne la formation d'une paire électron – trou, appelée exciton et caractérisée par une énergie de liaison E_L . Cet exciton diffuse ensuite au sein de la couche active avant de se dissocier ou de se recombiner. Contrairement au cas des cellules inorganiques, ici, à température ambiante, l'énergie thermique est insuffisante pour vaincre E_L et séparer les charges. En revanche, étant donné que chacun des deux matériaux présents dans la couche active possède des niveaux d'énergie HOMO et LUMO différents, la dissociation de l'exciton peut être obtenue à l'interface des deux composants. Celle-ci s'opère par un transfert d'électron d'un niveau d'énergie plus haut vers un niveau d'énergie plus bas, stabilisant ainsi le système. La longueur de diffusion des excitons est donc un paramètre fondamental du processus de photogénération, puisqu'une longueur de diffusion faible favorise la

recombinaison. ^[14] De même, il est primordial de contrôler les niveaux énergétiques des matériaux afin d'augmenter l'efficacité de dissociation. ^[15]

Après dissociation, la charge négative (l'électron) passe dans la bande LUMO du matériau accepteur, alors que la charge positive (le trou) reste dans la bande HOMO du donneur. Une fois les charges séparées, elles doivent encore être acheminées jusqu'aux électrodes. Pour ce faire, un champ électrique est créé en associant deux électrodes asymétriques. Ceci permet de collecter les trous à une électrode à haut travail de sortie (anode) et les électrons à une électrode à bas travail de sortie (cathode). Afin de limiter la recombinaison des charges durant le transport jusqu'aux électrodes, il convient d'utiliser des matériaux ayant des mobilités de trous et d'électrons les plus grandes possibles.

I.2. Grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques

Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension, à la fois dans le noir et sous éclairage, permet d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque. La Figure 3 donne deux exemples de caractéristiques courant – tension (courbes $J(V)$), à l'obscurité et sous éclairage.

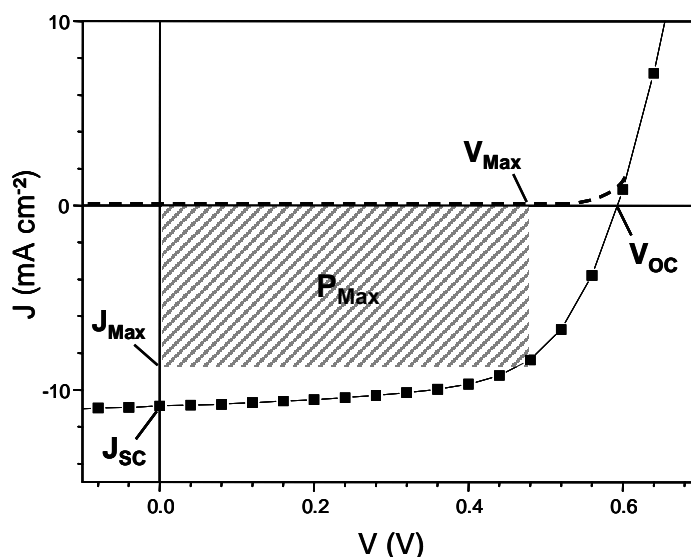


Figure 3. Caractéristiques courant – tension d'une cellule photovoltaïque
(- - -) à l'obscurité ; (-) sous éclairage

A partir de la caractéristique sous éclairage, différents paramètres sont extraits qui permettent d'accéder au rendement de photoconversion de la cellule (η).

Celui-ci est donné par la formule suivante :

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P} = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P}$$

avec : - P_{Max} , la puissance maximale délivrée par le dispositif ;
- P , la puissance incidente ;
- J_{sc} , la densité de courant de court-circuit ;
- V_{oc} , la tension de circuit ouvert ;
- FF , le facteur de forme.

Ces grandeurs permettent de comparer des dispositifs différents, éclairés dans des conditions identiques (puissance, répartition spectrale, température). Les conditions standard (ASTM G173 ou IEC 60904-3) imposent un éclairage de 1000 W m^{-2} , un nombre d'air masse global AM 1.5G et une température de 25°C .^[16]

La physique des cellules solaires organiques a déjà fait l'objet de plusieurs publications et chapitres d'ouvrages.^[17-20] Une revue détaillée des paramètres qui influencent chaque grandeur caractéristique a notamment été réalisée par *Brabec*.^[18] Ici, nous nous contenterons de rappeler brièvement quelques points.

I.2.1. La densité de courant de court-circuit

La densité de courant de court-circuit (J_{sc}) correspond à la densité de courant qui traverse la cellule sous illumination et tension nulle. Elle est donnée par la formule suivante :^[20]

$$J_{SC} = \int_{AM1.5} e \times N_{ph}(\lambda) \times \eta_{EQE}(\lambda) d\lambda$$

avec : - e , la charge élémentaire ;
- $N_{ph}(\lambda)$, la densité du flux de photons à la longueur d'onde λ ;
- $\eta_{EQE}(\lambda)$, le rendement quantique externe à la longueur d'onde λ , qui est égal au rapport du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents. Ce rendement quantique dépend de l'efficacité de chacune des quatre étapes de la conversion photovoltaïque.^[21]

Ainsi, la densité de courant de court-circuit dépend notamment du recouvrement entre le spectre de la source lumineuse et le spectre d'absorption de la couche active, ainsi que du rendement de formation des porteurs de charges (lié à la diffusion et à la dissociation des excitons). La morphologie de la couche active est donc un paramètre clé. Ce point sera abordé plus précisément dans le paragraphe I.4.

I.2.2. La tension de circuit ouvert

La tension de circuit ouvert (V_{oc}), mesurée lorsque aucun courant ne traverse la cellule, est quant à elle étroitement liée à la structure du dispositif. En effet, elle dépend quasi linéairement de la différence d'énergie entre le niveau LUMO du matériau accepteur et le niveau HOMO du matériau donneur. ^[5]

Il a également été montré que la nature des interfaces couche active / électrodes affectait la valeur de la V_{oc} . En effet, l'ajout de couches intermédiaires permettant de diminuer les pertes de charges augmente la V_{oc} . C'est pourquoi une couche de PEDOT:PSS (polyéthylènedioxythiophène dopé avec du polystyrènesulfonate) est généralement déposée sur l'anode. L'insertion d'une fine couche de LiF sous la cathode permet également, mais dans une moindre mesure, d'accroître la V_{oc} . ^[22]

I.2.3. Le facteur de forme

Le facteur de forme (FF) est défini comme le rapport de la puissance maximale au produit de la tension de circuit ouvert et de la densité de courant de court-circuit, soit :

$$FF = \frac{P_{Max}}{V_{OC} \times J_{SC}} = \frac{V_{Max} \times J_{Max}}{V_{OC} \times J_{SC}}$$

Il rend compte de la qualité de la forme des courbes $J(V)$. Dans le cas limite où le facteur de forme tend vers 1, la puissance extraite de la cellule est maximale. D'après les travaux de *Brabec et al.*, la présence de LiF entre la cathode et la couche active engendre une amélioration importante du facteur de forme. ^[22]

I.3. Matériaux

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction, deux matériaux de natures différentes doivent être associés au sein de la couche active : l'un donneur d'électrons (conducteur de trous) et l'autre accepteur (conducteur d'électrons).

Dans le but d'atteindre une efficacité maximale, plusieurs critères doivent être respectés lors de la sélection de ces matériaux :

- les composés choisis doivent présenter une forte absorbance dans l'UV-visible ;
- les barrières énergétiques doivent être optimisées au niveau de la jonction donneur / accepteur (D / A) ;
- les mobilités des porteurs de charges doivent être élevées dans les matériaux traversés.

I.3.1. Le matériau donneur (type p)

En général, on distingue deux grandes classes de matériaux organiques donneurs selon la valeur de leur masse molaire : les polymères semi-conducteurs et les « petites » molécules ($M < 1000 \text{ g mol}^{-1}$). Ici, nous nous intéresserons uniquement aux composés de la première catégorie, dont quelques exemples sont présentés sur la Figure 4.

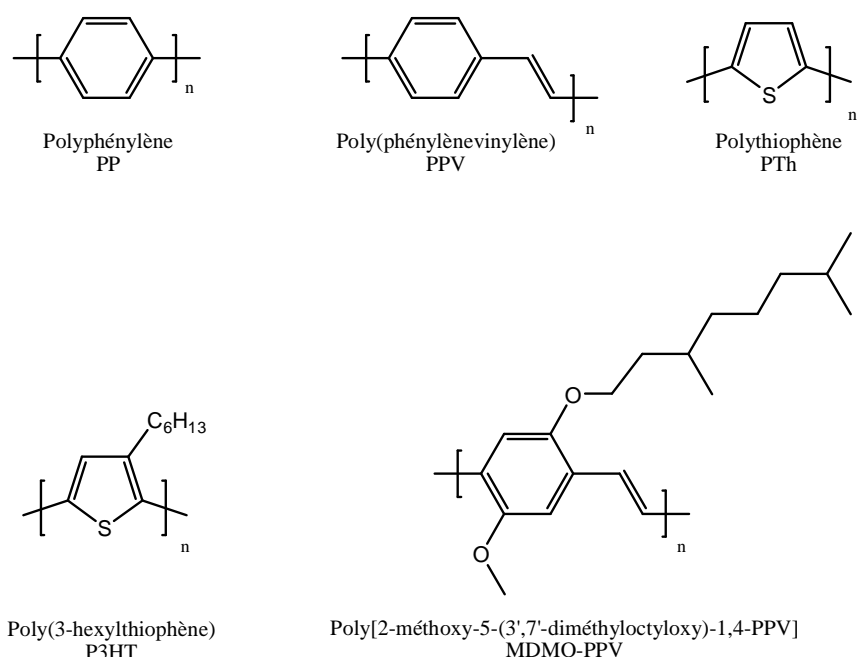


Figure 4. Exemples de polymères « donneurs »

L'histoire de ces polymères semi-conducteurs a débuté à la fin des années 1970 lorsque Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont démontré que le polyacétylène pouvait, sous certaines conditions, conduire le courant électrique. ^[23] S'en sont suivies plus de 35 années de recherches consacrées au développement de nouvelles familles de composés. Parmi les différentes familles recensées, celle du polythiophène et de ses dérivés suscite un vif intérêt. Ceci s'explique par leur

conductivité élevée et par la facilité de mise en œuvre qu'ils offrent. Deux avancées majeures ont jalonné le développement de ces matériaux :

- en 1985 tout d'abord, avec la synthèse du premier dérivé soluble du polythiophène, obtenu grâce à l'ajout d'un substituant alkyle sur le noyau thiophénique ; ^[24]
- en 1992 ensuite, avec l'obtention des premiers poly(3-alkylthiophènes) entièrement régioréguliers. ^[25,26]

Ces polymères quasiment exempts de défauts de couplage présentent une plus grande planéité, d'où des propriétés accrues, notamment en terme de conductivité. ^[27] A l'heure actuelle, le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier, ou RR-P3HT, apparaît comme l'un des matériaux les plus intéressants. En effet, il combine :

- un gap énergétique assez faible ($E_g \sim 1,9$ eV) offrant un recouvrement plus important que les autres polymères avec le spectre solaire ;
- une grande mobilité des trous ; ^[28,29]
- et une bonne solubilité dans les solvants usuels.

I.3.2. Le matériau accepteur (type n)

Tout d'abord, il faut rappeler que le niveau LUMO de ce composé doit se situer entre la HOMO et la LUMO du polymère. De plus, le transfert électronique entre le donneur et l'accepteur doit être aussi rapide que possible pour éviter la désactivation des excitons. En 1992, *Sariciftci et al.* mettent en évidence un transfert électronique photo-induit ultra-rapide de l'état excité d'un polymère semi-conducteur, en l'occurrence le PPV, vers le Buckminster fullerène C_{60} (Figure 5). ^[30] En effet, ce transfert se déroule pendant des durées inférieures à la picoseconde sitôt après l'excitation (40 fs pour le système PPV / C_{60}). Etant donné que tous les autres processus de relaxation sont nettement plus lents, la très grande majorité des électrons excités par l'absorption d'un photon sont transférés au C_{60} . Le rendement quantique de séparation des charges photo-induites est donc proche de l'unité. Depuis, les progrès de l'ingénierie moléculaire ont permis de synthétiser des dérivés du C_{60} offrant une solubilité largement supérieure. ^[31] Ces dérivés présentent en outre deux avantages : une conductivité électronique élevée, ^[32,33] et une grande faculté à s'organiser sous forme de structures cristallines favorables à la conduction. ^[34] Aujourd'hui, c'est majoritairement le $PC_{60}BM$ (Figure 5) qui joue le rôle d'accepteur au sein des cellules photovoltaïques organiques.

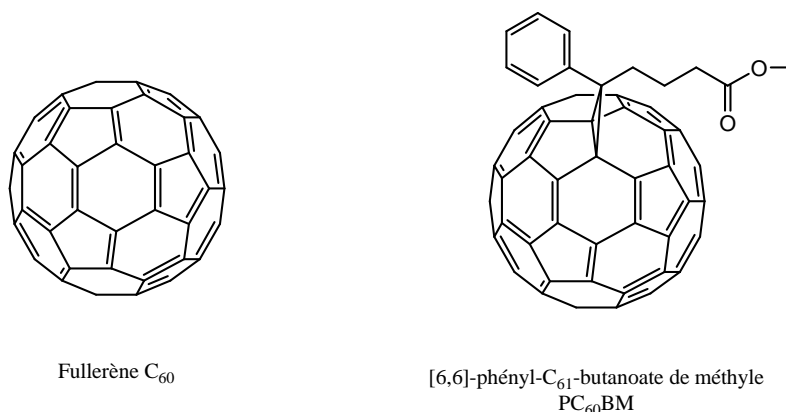


Figure 5. Exemples de matériaux « accepteurs »

I.3.3. Bilan et stratégies d'amélioration

Parmi les innombrables couples donneur / accepteur qui peuvent être utilisés, le système P3HT / PC₆₀BM est celui qui a attiré la plus grande attention, principalement parce qu'il a fourni les meilleures performances jusqu'à peu. En utilisant ce système, de nombreux groupes ont en effet reporté des valeurs de rendements comprises entre 4 et 5% (Tableau 1).

Ratio P3HT / PC ₆₀ BM	Solvant	T _{recuit} (°C)	t _{recuit} (min)	Rendement (%)	P (mW cm ⁻²)	Réf.
1:1	DCB	110	10	4,0	100	[35]
1:1	DCB	110	10	4,4	100	[36]
1:0,8	CB	155	5	4,9	80	[1]
1:0,8	CB	150	30	5,0	80	[2]
1:1	CB	140	120	4,4	85	[37]
1:0,8	CB	150	10	5,0	90	[38]
1:1	DCB	120	10	5,0	100	[39]
1:0,6	CB	158	8	5,2	100	[40]

Tableau 1. Etat de l'art des performances des cellules photovoltaïques organiques à base de P3HT / PC₆₀BM (CB : chlorobenzène ; DCB : *o*-dichlorobenzène ; P : puissance lumineuse incidente)

Bien sûr, le développement de nouveaux matériaux fait toujours l'objet de nombreuses études afin d'optimiser au mieux chaque étape du fonctionnement des cellules. ^[10,41] Diverses stratégies existent, parmi lesquelles nous pouvons citer :

- l'augmentation du recouvrement entre le spectre d'absorption des matériaux et le spectre solaire, en développant des polymères à faible gap ^[42-46] ou de nouveaux accepteurs. ^[47]

Ceci a pour but de générer plus d'excitons et donc d'accroître la densité de courant de court-circuit. A titre d'exemple, le système P3HT / PC₆₀BM ne permet de collecter qu'un quart des photons reçus à la surface de la Terre ;

- l'allongement de la durée de vie des excitons *via* l'utilisation d'un polymère permettant de générer des paires électron – trou à l'état triplet. ^[48] Puisque la durée de vie d'un tel exciton est environ 1000 fois supérieure à celle d'un exciton à l'état singulet, il serait possible de réduire de façon très importante le taux de recombinaison des excitons avant dissociation ;

- l'augmentation de la différence d'énergie entre le niveau LUMO de l'accepteur et le niveau HOMO du donneur, ce qui a pour conséquence d'augmenter la tension de circuit ouvert du dispositif. D'après *Scharber et al.* cette voie devrait permettre d'atteindre des rendements de photoconversion de l'ordre de 10%. ^[5]

Ainsi, des rendements légèrement supérieurs à 5% ont déjà pu être obtenus à l'aide de nouveaux couples donneur / accepteur. ^[44-46] Et, enfin, la société Konarka a récemment annoncé la réalisation de cellules dont le rendement dépasse les 6% à partir d'un dérivé de type polycarbazole (PCZ). ^[4]

I.4. Architecture de la cellule et morphologie de la couche active

I.4.1. Choix de l'architecture

En raison des limitations propres aux matériaux organiques (courte durée de vie des excitons, mobilité des charges réduite...), le développement de structures adaptées est un important levier de performances.

Initialement constituées d'un unique film de pigments organiques, ^[49] les cellules ont rapidement adopté une structure bicouche associant un donneur et un accepteur d'électrons : c'est le concept d'hétérojonction de type donneur / accepteur (D / A). ^[50] Cette hétérojonction est par la suite devenue volumique, ce qui a permis d'augmenter largement la surface de contact des matériaux, et donc de favoriser la séparation des charges. Adapté de la technologie des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) par *Yu et al.* en 1995, ^[51] ce mélange intime des constituants a permis un gain notable de performances et s'est rapidement imposé comme la structure de référence. A l'heure actuelle, d'importants efforts sont toujours destinés à optimiser la morphologie de la couche active. Dans l'idéal, la taille des zones d'un même matériau doit être inférieure à la longueur de diffusion d'un exciton (L_D), qui, pour un matériau organique est de

l'ordre de 10 – 15 nm. ^[13] Chaque exciton doit donc être formé en un point suffisamment proche d'une jonction donneur / accepteur afin d'atteindre un site de dissociation avant recombinaison.

La séparation effectuée, les charges doivent ensuite être transportées jusqu'aux électrodes. Une fois encore, la morphologie de la couche active joue un rôle prépondérant dans ce processus. Afin d'assurer un transport efficace, il est en effet indispensable d'avoir des réseaux continus très organisés de chaque matériau. ^[52]

Pour résumer, il convient de trouver le juste milieu entre un mélange intime des constituants d'une part (favorable à la génération des charges), et la formation de chemins de percolation vers les électrodes d'autre part (favorable à la collection des charges). Dans l'idéal, la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique devrait donc ressembler à celle représentée sur la partie gauche de la Figure 6. Dans la pratique, elle s'apparente plus à celle de la partie droite.

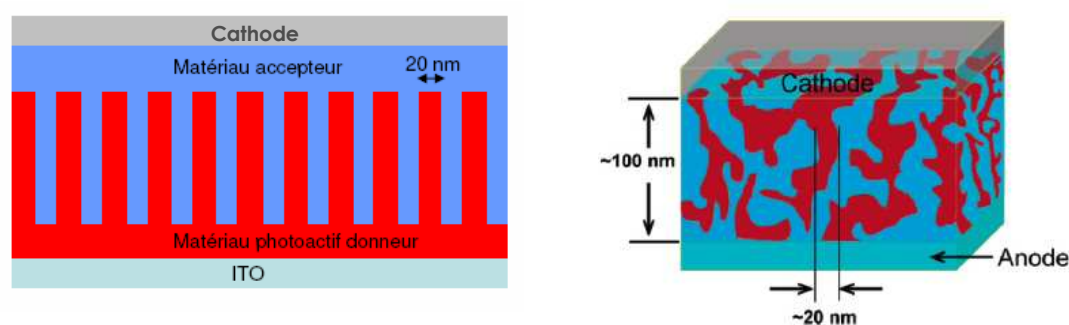


Figure 6. Morphologie de la couche active d'une cellule à hétérojonction en volume
Gauche : cas idéal ; Droite : cas réel

I.4.2. Contrôle de la morphologie

De très nombreux facteurs permettent de contrôler l'organisation du mélange donneur / accepteur et donc d'optimiser les performances du dispositif. Ils peuvent être regroupés en deux grandes classes :

- les paramètres intrinsèques, inhérents aux matériaux choisis (masse molaire et indice de polydispersité, ^[29,53] taux de régiorégularité, ^[54] miscibilité ^[47]...);
- les paramètres extrinsèques, liés à la mise en œuvre du dispositif (nature du solvant, ^[55,56] ratio donneur / accepteur, ^[57-59] technique de dépôt, ^[60] réalisation d'un traitement thermique ^[61,62] ...).

L'influence de chacun de ces facteurs a fait l'objet de plusieurs articles-revues, ^[41,63-65] les systèmes MDMO-PPV / PC₆₀BM et P3HT / PC₆₀BM ayant été particulièrement étudiés. Ici, nous

nous intéresserons uniquement au mélange P3HT / PC₆₀BM, et nous nous concentrerons sur les rôles respectifs du solvant, du ratio donneur / accepteur et du traitement thermique.

1.4.2.1 Caractérisation de la morphologie

Afin de contrôler au mieux la morphologie, encore faut-il être capable de la caractériser avec suffisamment de précision. Pour cela d'importants travaux ont été consacrés à l'analyse de la couche active à l'échelle nanométrique. ^[52,63,66,67] Parmi les techniques les plus employées, nous pouvons citer la microscopie à force atomique (AFM), ainsi que les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET). Plusieurs techniques dérivées de l'AFM, comme par exemple la Microscopie à Force Electrique (EFM), ont aussi été utilisées par *Douhéret et al.* ^[68,69] Cependant, ces techniques ne donnent accès qu'à des images de la surface de la couche active.

En réalisant des clichés MET sur la tranche de cellules découpées par faisceau d'ions, *Moon et al.* ont mis en évidence la structure colonnaire de la couche active P3HT / PC₆₀BM (Figure 7). ^[70]



Figure 7. Morphologie d'une section de la couche active P3HT / PC₆₀BM d'une cellule à hétérojonction volumique : (Haut) cliché MET ; (Bas) image binaire de ce cliché ^[70]

En analysant les images par transformée de Fourier spatiale, ils ont également pu évaluer la largeur moyenne des domaines de PC₆₀BM et de P3HT, qui seraient d'environ 11 et 13 nm respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par la même technique appliquée à une image MET prise au travers de la couche active. ^[71] Dans le cas le plus défavorable où l'exciton est généré au milieu d'un domaine, la distance maximale à parcourir avant de rejoindre une interface est donc d'environ 6,5 nm. Or, dans le cas du P3HT, une longueur de diffusion des excitons d'environ 8,5 nm a été reportée par *Shaw et al.* ^[72] Ceci signifie que chaque exciton est susceptible d'atteindre une interface donneur / accepteur quel que soit l'endroit où il est formé.

dichlorobenzène conduit à l'obtention de résultats comparables, voire supérieurs à ceux atteints avec le chlorobenzène (Tableau 1).^[56]

1.4.2.3 Ratio donneur / accepteur

Contrairement au cas des dérivés du PPV dont le ratio optimal polymère / fullerène était clairement établi, en l'occurrence 1 pour 4 en masse,^[41,65] celui du P3HT est beaucoup plus sujet à débat (Tableau 1). En effet, on trouve dans la littérature des cellules optimisées dont la couche active contient entre 33 et 70% en masse de P3HT.^[41] A partir du diagramme de phases du mélange P3HT / PC₆₀BM, Müller *et al.* ont établi que le système idéal devait théoriquement contenir entre 45 et 65% en masse de P3HT.^[75] Concrètement, la valeur du ratio va influencer :

- l'absorption dans le visible, qui augmente avec la proportion de P3HT ;^[76]
- l'aire totale de l'interface donneur / accepteur, maximale pour des proportions identiques de chaque constituant ;
- la mobilité des porteurs, qui évolue de façon importante avec la composition de la couche active. Kim *et al.* ont par exemple montré qu'un pourcentage trop faible de PC₆₀BM ne permettait pas la conduction des électrons.^[77]

Le choix du ratio doit donc permettre d'obtenir un bon compromis entre chacun de ces critères. Quant aux importantes différences dans les valeurs publiées, elles peuvent être liées à l'utilisation de P3HT dont les caractéristiques diffèrent (masse molaire, indice de polydispersité, taux de régiorégularité...).

1.4.2.4 Traitement thermique

A l'échelle du laboratoire, le *spin-coating* est le moyen de mise en œuvre des cellules le plus employé, puisqu'à partir d'une solution, il permet de réaliser des dépôts homogènes d'épaisseur contrôlée. Lorsque cette technique est utilisée, le film obtenu se trouve dans un état hors équilibre où la séparation des phases est quasi-inexistante. Comme cela a été démontré par de nombreuses études, l'application d'un traitement thermique permet d'engendrer une réorganisation morphologique due à la migration du PC₆₀BM dans la matrice polymère.^[40,52,56,59,61,62,78] Cette réorganisation conduit à la formation de fibrilles de P3HT distribuées de façon homogène dans une matrice principalement composée de nanocristaux de PC₆₀BM et de P3HT amorphe (Figure 9). Ceci va avoir les conséquences suivantes :

- une augmentation de l'ordre et donc de la cristallinité dans les domaines P3HT,^[78] d'où une plus grande absorption de la lumière,^[56] et une meilleure conduction des trous ;^[28,79]

- une croissance de *clusters* de PC₆₀BM, ^[59] d'où la création de chemins de percolation dont l'existence se traduit par l'amélioration du transport des électrons ; ^[28]
- une baisse du potentiel d'ionisation du P3HT, ce qui facilite la formation des porteurs de charges libres. ^[80]

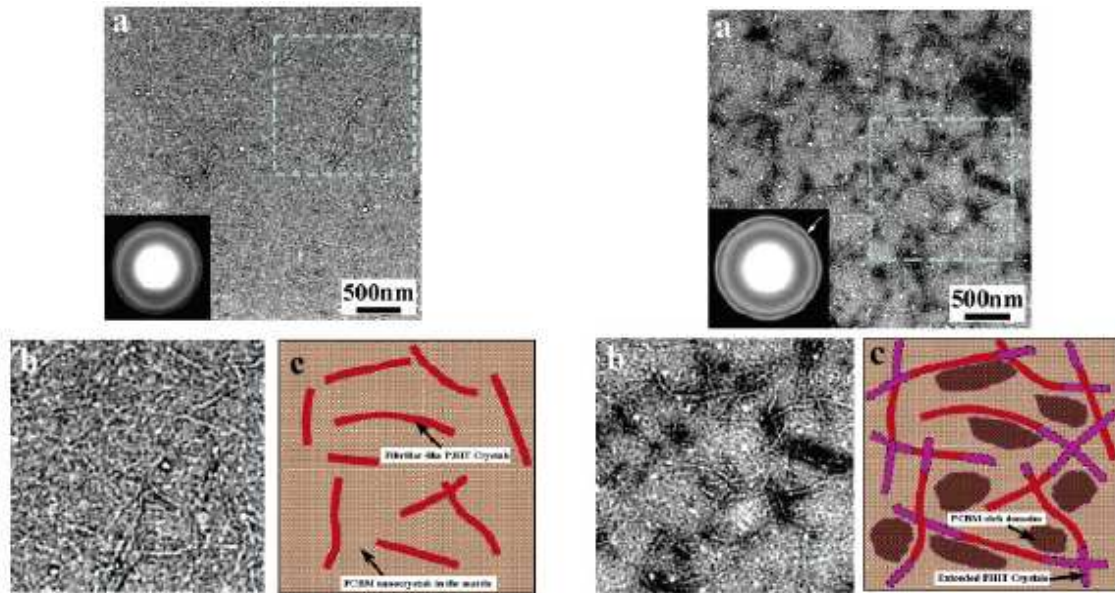


Figure 9. Clichés MET d'une couche active P3HT / PC₆₀BM

Gauche : avant recuit ; Droite : après recuit thermique à 120°C pendant une heure

(a) vue d'ensemble ; (b) zoom ; (c) représentation schématique ^[52]

En terme de propriétés photovoltaïques, un recuit conduit généralement à une légère baisse de la tension de circuit ouvert (V_{oc}), largement compensée par la hausse de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et du facteur de forme (FF).

D'un point de vue pratique, les conditions de recuit (température, durée) varient énormément d'une étude à une autre (Tableau 1). Ceci provient principalement de l'utilisation de P3HT dont la masse molaire et l'indice de polydispersité diffèrent. ^[10] En effet, il a été montré que la présence de chaînes de faible masse molaire favorisait la croissance des fibrilles lors du recuit. Au contraire, de trop nombreuses chaînes de haut poids moléculaire très enchevêtrées rendent le recuit beaucoup plus difficile. Pour surmonter cette difficulté, il est alors nécessaire d'augmenter la température et / ou la durée du traitement.

I.4.3. Stratégies d'amélioration

L'utilisation de substrats souples limitant les possibilités de recuit, plusieurs approches sont actuellement testées afin d'améliorer la structuration de la couche active après le dépôt.^[10]

La technique de la « croissance lente » permet par exemple d'atteindre des rendements de 3,5 % sans traitement thermique.^[81] Un dépôt liquide est tout d'abord préparé, puis stocké dans un volume confiné saturé en solvant. La vitesse d'évaporation de ce dernier est alors nettement réduite, ce qui favorise la séparation des phases et la formation de domaines de P3HT très organisés.^[81]

L'ajout d'additifs de type alkylthiols au mélange en solution est une autre approche testée. Ceci permet d'augmenter la cristallinité des domaines de P3HT et donc d'améliorer sensiblement les propriétés de transport des trous.^[44] Néanmoins, un recuit est toujours indispensable à l'obtention des performances les plus élevées.

Toujours concernant le système P3HT / PC₆₀BM, une troisième voie consiste à faire croître des nanofibrilles de P3HT par refroidissement lent d'une solution très concentrée de P3HT.^[82] De cette façon *Berson et al.* ont obtenu des rendements de 3,6 % sans recuit.

Le remplacement du mélange donneur / accepteur par un seul composé est une autre piste suivie. La synthèse de polymères, dits « double câble » régulièrement greffés avec des motifs C₆₀ est ainsi envisagée.^[65] L'objectif de ces nouveaux systèmes est de pouvoir contrôler la morphologie de la couche à l'échelle moléculaire. Pour le moment, les résultats obtenus restent cependant en deçà des performances atteintes avec les systèmes bi-composants.

II. VIEILLISSEMENT DES CELLULES

Contrairement à l'important engouement suscité par l'amélioration des performances photovoltaïques, le vieillissement des cellules solaires organiques n'a bénéficié que d'un intérêt limité pendant de nombreuses années. Bien souvent, l'étude du vieillissement n'était d'ailleurs décrite que de façon succincte, et ne faisait l'objet que de peu de publications à part entière.

En raison des progrès réalisés au niveau des rendements de photoconversion, cette tendance a récemment évolué. En effet, les performances atteintes permettent désormais d'envisager une commercialisation des dispositifs à condition que leur durée de vie soit suffisante. Ainsi, compte tenu des performances actuelles, les durées de vie requises sont de l'ordre de cinq années en conditions d'usage. De plus en plus de travaux sont donc consacrés à l'analyse de la stabilité des dispositifs, ainsi qu'à la compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu. Ce sujet a d'ailleurs été revu en détail par *Jørgensen et al.* en 2008. ^[11]

II.1. Les causes et les effets sur le dispositif

Une des premières interrogations liées au vieillissement des cellules a été de déterminer quelles étaient les causes de leur dégradation. Au cours des dernières années, il a été clairement établi que la perte de performances des cellules solaires organiques au cours du temps résultait de l'impact combiné de quatre facteurs environnementaux que sont l'oxygène, l'eau, la lumière et la température. ^[83-85] Il a également été montré que chaque composant et chaque interface de la cellule était sensible à un ou plusieurs de ces facteurs, faisant du vieillissement de l'ensemble du dispositif un processus complexe à étudier.

Nous commencerons donc par répertorier les principaux effets des facteurs précédemment cités. Le vieillissement du polymère donneur ne sera que très brièvement abordé dans ce paragraphe, puisqu'il sera traité de façon approfondie dans la partie III.

II.1.1. Influence de l'eau et de l'oxygène

Il est bien connu que les propriétés d'usage des cellules se détériorent rapidement lorsqu'elles sont exposées à l'oxygène de l'air et / ou à l'eau atmosphérique. Des expériences combinant marquage isotopique ($^{18}\text{O}_2$ et H_2^{18}O) et spectrométrie de masse (TOF-SIMS) ont permis de suivre très précisément la diffusion de ces espèces au sein des cellules. ^[86-88] *Norrman et al.* ont ainsi observé que l'oxygène et l'eau traversaient rapidement la cathode puis diffusaient au travers de toutes les couches de la cellule jusqu'à l'anode ITO. ^[86,87] Il a également été observé

que la vitesse de diffusion était liée à la nature de la couche active, à la température et également à la lumière. En effet, l'incorporation d'eau et d'oxygène est plus rapide lorsque la température est élevée et lorsque la cellule est irradiée, ce qui se traduit par une perte accélérée des propriétés. [86]

Une fois dans le dispositif, l'eau et l'oxygène peuvent notamment interagir avec les électrodes. Par exemple, dans le cas d'une cathode en aluminium, la formation d'une fine couche d'alumine (Al_2O_3) a été observée à l'interface métal / couche active, ce qui nuit à l'extraction des électrons. [86] La nature de la cathode joue également un rôle important, puisque le calcium apparaît par exemple beaucoup moins sensible à l'oxygène que l'aluminium. [89,90] Concernant l'anode, en présence d'eau et de PEDOT:PSS, un « lessivage » de l'ITO a été observé par *de Jong et al.* [91] puis confirmé par *Wong et al.* [92] et par *Krebs et al.* [88] Ceci engendre une diffusion d'indium dans la cellule, les conséquences de cette diffusion n'étant pas pour l'heure connues. Enfin, selon *Kawano et al.*, l'eau va également pouvoir s'adsorber sur la couche de PEDOT:PSS, ce qui a pour effet une augmentation de la résistivité au niveau de l'interface PEDOT:PSS / Couche active. [83]

Dans la partie III, nous verrons que la couche active est elle aussi particulièrement sensible à la présence d'oxygène.

Compte tenu de toutes ces données, il apparaît donc indispensable de protéger les cellules de l'atmosphère ambiante en les encapsulant avec un dispositif barrière, imperméable à l'eau et à l'oxygène. La mise au point de cet encapsulant qui doit allier de nombreuses qualités (imperméabilité, transparence, flexibilité, durabilité...) fait d'ailleurs l'objet d'une attention de plus en plus grande. [93-99]

II.1.2. Impact de la lumière

Il est aussi bien acquis que l'exposition des cellules à la lumière accélère leur dégradation. Ceci s'explique par la photosensibilité des matériaux organiques présents au sein même du dispositif. En effet, le polymère de la couche active et le PEDOT:PSS sont tous deux susceptibles de se dégrader sous l'impact de la lumière. Concernant le PEDOT:PSS, *Norrman et al.* ont par exemple observé la formation de particules suite à une irradiation lumineuse. [84] A partir de données obtenues en TOF-SIMS, il a été suggéré que le PSS se dégraderait selon le mécanisme reporté ci-après (Figure 10). Les particules détectées seraient donc composées du produit final de la dégradation du PSS. De leur côté, *Crispin et al.* ont étudié par XPS l'impact de la lumière sur le PSS, et ont conclu à une désulfonation du PSS en présence d'eau. [100] Si les mécanismes

proposés par chacun des deux groupes différent, il n'en reste pas moins que le PEDOT:PSS est très sensible à la lumière.

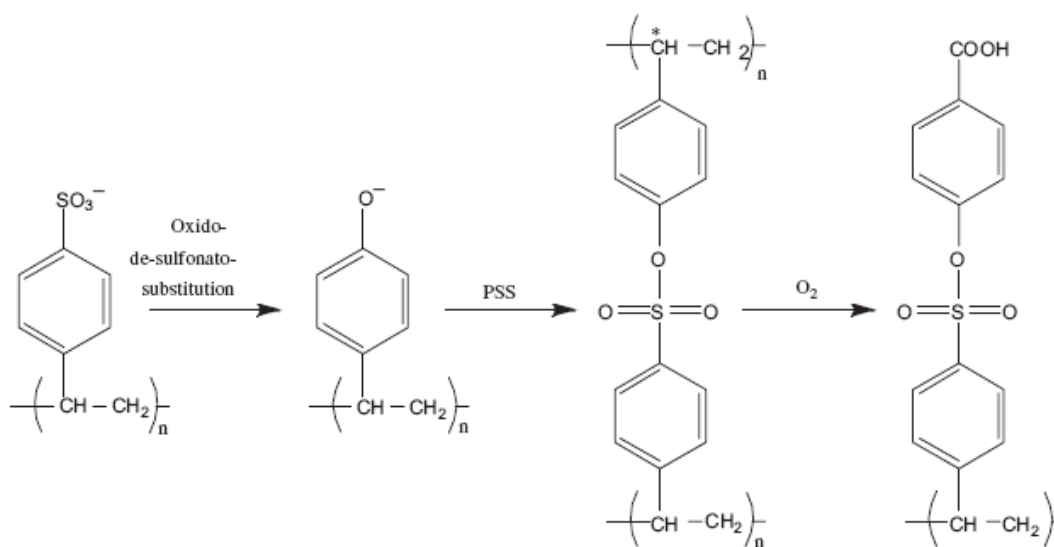


Figure 10. Mécanisme de photo-dégradation en présence d'oxygène de la partie polystyrène sulfonate du PEDOT:PSS ^[84]

Pour ce qui est du polymère conjugué, les dérivés du polythiophène (et notamment le P3HT) sont communément considérés comme étant plus stables que les dérivés du PPV. Ceci ne signifie pas pour autant qu'ils ne se dégradent pas sous l'effet de la lumière, comme nous le verrons dans la partie III.

II.1.3. Effet de la température

La température intervient quant à elle à différents niveaux. Elle favorise les phénomènes liés à la présence d'eau et d'oxygène tout en jouant un rôle à part entière dans le processus de dégradation des cellules. Comme nous l'avons déjà décrit, la morphologie du mélange donneur / accepteur peut être contrôlée *via* un recuit thermique réalisé après dépôt. Ce recuit doit permettre d'atteindre une structuration optimale de la couche active, critère indispensable pour obtenir les meilleurs rendements possibles.

Malheureusement, il ne fait plus aucun doute que la structuration atteinte après le recuit n'est pas figée, puisque la meilleure structure en terme de rendement n'est pas stable thermodynamiquement. Sous l'effet de la température, le PC_{60}BM va notamment pouvoir diffuser hors de la matrice polymère, ce qui va conduire à la formation de cristaux dont la taille dépasse nettement le micron. ^[101] Au cours de différents travaux, il a été montré que la stabilité

morphologique de la couche active était fortement liée à la nature du polymère conjugué utilisé. [41,101,102]

Dans le cas des mélanges MDMO-PPV / PC₆₀BM, une rapide séparation de phases a ainsi été observée par *Yang et al.*, et ce même lorsque la température n'était que de 60°C. [101] Plus récemment *Bertho et al.* ont étudié l'effet d'un traitement thermique prolongé sur les propriétés spectroscopiques, morphologiques et photovoltaïques de cellules à base de MDMO-PPV. [102] Quelle que soit la température (90, 110 ou 150°C) une baisse significative de la densité de courant de court-circuit a été enregistrée au cours du temps. Cette baisse a été attribuée à une diminution de la taille totale de l'interface donneur / accepteur due à la croissance d'agrégats de PC₆₀BM (Figure 11).

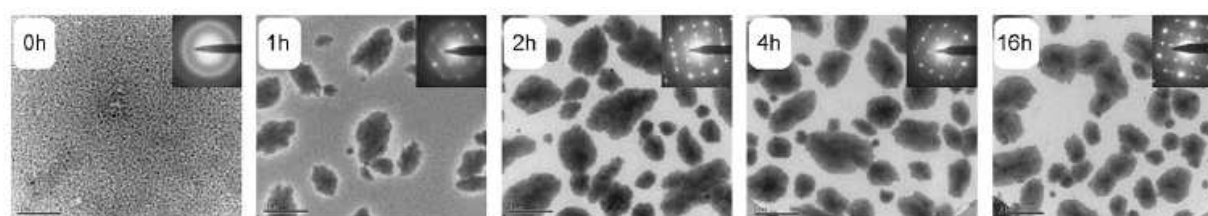


Figure 11. Clichés de microscope optique (10 µm x 10 µm) d'une couche active MDMO-PPV / PC₆₀BM (1 / 4 en masse) après différentes durées de recuit à 110°C [102]

Les mélanges à base de P3HT se révèlent quant à eux beaucoup plus stables, puisque aucune séparation de phases n'a été mise en évidence à 60°C. Ce comportement a dans un premier temps été attribué au fait que la température de transition vitreuse du P3HT ($T_g \sim 110^\circ\text{C}$) est supérieure à celle du MDMO-PPV ($T_g \sim 50^\circ\text{C}$). [101,103] Cette hypothèse a depuis été remise en cause puisque plusieurs groupes de recherche ont proposé des valeurs de T_g du P3HT beaucoup plus faibles se situant autour de 10°C. [77,104,105]

Ceci ne signifie pas pour autant que les couches actives de type P3HT / PC₆₀BM sont stables à très long terme. Sur la base d'expériences de DSC, *Zhao et al.* ont pu mesurer la température de transition vitreuse du mélange en fonction du taux de PC₆₀BM. [105] Pour les ratios donnant les meilleures performances en terme de rendement, elle se situe aux alentours de 40°C. Or, les mouvements moléculaires ne peuvent être bloqués que si la température de transition vitreuse est supérieure à la température d'utilisation du système. Cette dernière pouvant atteindre 80°C en cours de fonctionnement, ces résultats montrent que la morphologie obtenue après recuit est intrinsèquement instable en conditions d'usage des dispositifs. Cette instabilité provient de la présence de la chaîne latérale *hexyle* qui confère une certaine souplesse au P3HT, ce qui favorise la diffusion du PC₆₀BM au sein de la matrice polymère.

Il faut aussi noter que différents facteurs peuvent influencer la cinétique de séparation de phases. *Woo et al.* ont par exemple observé qu'une réduction de 10% du taux de régiorégularité du P3HT permettait d'augmenter très significativement la stabilité thermique des mélanges à 150°C et donc d'assurer le maintien du rendement de conversion.^[54] La diminution du taux de régiorégularité restreint l'aptitude à cristalliser du polymère, ce qui a pour effet de supprimer presque entièrement la séparation de phases, du moins à l'échelle micrométrique. *Sivula et al.* ont quant à eux observé que la réorganisation de la couche active était nettement plus lente lorsque le mélange était étudié au sein de la cellule « complète ».^[106,107] La couche active étant prise en « sandwich » entre deux électrodes rigides, la mobilité moléculaire est de ce fait restreinte, ce qui engendre une stabilisation du dispositif.

Enfin, pour terminer, nous pouvons ajouter que plusieurs approches nouvelles permettant d'augmenter la stabilité de la couche active sont testées. Parmi les matériaux étudiés nous pouvons citer :

- les polymères à haute T_g , par exemple des dérivés du PPV ;^[102]
- les polythiophènes non substitués, obtenus par clivage thermique d'un polymère précurseur soluble ;^[108]
- les polymères réticulables après dépôt.^[109,110]

Toutes ces voies ont pour but de réduire la mobilité au sein de la couche active, et donc de limiter la diffusion du PC₆₀BM, si possible sans affecter les propriétés photovoltaïques initiales.

II.1.4. Bilan

Comme nous venons de le décrire, le vieillissement n'épargne aucun constituant de la cellule et se manifeste par de nombreux processus concomitants aussi bien chimiques que physiques. Il agit à la fois sur les composants organiques (PEDOT:PSS, couche active), inorganiques (ITO, cathode) ainsi que sur les interfaces. La Figure 12 reprend les principales voies de dégradation répertoriées. Afin d'étudier le plus précisément possible chaque processus, il est indispensable de combiner un grand nombre de techniques (spectroscopies, imageries...). Une revue des principales techniques adaptées à l'étude du vieillissement des cellules solaires a d'ailleurs été effectuée par *Jørgensen et al.*^[11]

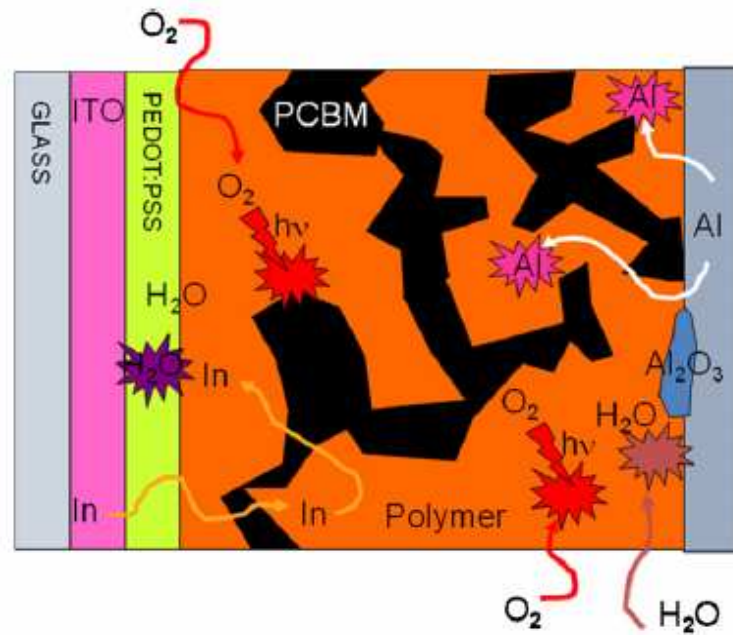


Figure 12. Vue en coupe d'une cellule et des différents processus intervenant lors de la dégradation du dispositif ^[11]

II.2. Evolution des propriétés photovoltaïques au cours du temps

Afin d'étudier la stabilité des cellules, différents travaux de recherche ont été consacrés au suivi des propriétés photovoltaïques en fonction du temps. Ces études ont été réalisées :

- sans encapsulation à l'air ambiant, conditions dans lesquelles la durée de vie est très courte ; ^[11,83,85-87,111,112]
- avec encapsulation à l'air ambiant ; ^[39,90,96-98,113,114]
- sous atmosphère inerte. ^[52,88,90,115-117]

D'un point de vue cinétique, une chute rapide du rendement est généralement observée au cours des toutes premières heures de vieillissement, et ce même lorsque la cellule est encapsulée ou sous atmosphère inerte (Figure 13). Cette évolution est attribuée à une dégradation de l'interface couche active / cathode, la nature de cette dernière jouant un rôle prépondérant dans ce phénomène. ^[89,90,116] Puis, dans un second temps, la dégradation du dispositif est nettement ralentie, voire même supprimée. Des travaux récents publiés par *Tipnis et al.* ont par exemple montré qu'une fois la chute initiale terminée, les performances pouvaient être maintenues pendant plus de 1000 heures de vieillissement artificiel accéléré. ^[114]

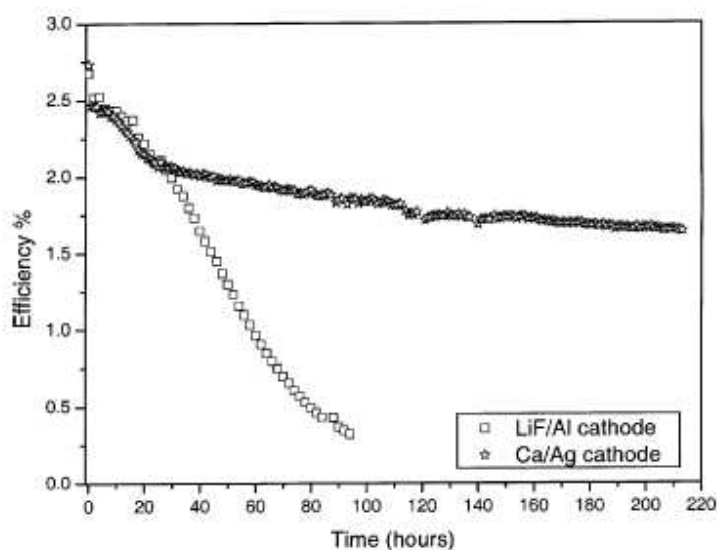


Figure 13. Evolution du rendement de conversion d'une cellule sous irradiation continue (AM 1.5G, 1000 W m⁻²) en boîte à gants pour deux types de cathode ^[116]

Le Tableau 2 donne un aperçu des conditions des études traitant du vieillissement des cellules solaires organiques à base de P3HT. Les études citées concernent exclusivement des systèmes non encapsulés ayant la structure suivante : Verre / ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PC₆₀BM (1:1) / Cathode. Outre la quantification de la durée de vie des dispositifs, ces études ont pour but de comparer des systèmes différents. Elles doivent donc permettre de dégager des stratégies visant à améliorer la durabilité des cellules : choix des matériaux actifs, nature de la cathode, matériaux d'encapsulation... Pour cela, il est indispensable que les tests de stabilité soient effectués dans des conditions rigoureusement identiques. Malheureusement, il n'existe à l'heure actuelle aucune norme relative à l'étude du vieillissement des cellules solaires organiques. En pratique, la comparaison des résultats s'avère donc très difficile, voire même impossible dans la majorité des cas, car d'une étude à l'autre de nombreux paramètres varient (Tableau 2).

Comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe précédent, chaque contrainte environnementale se traduit par des effets différents au niveau du dispositif, effets qui peuvent engendrer des pertes de propriétés plus ou moins rapides. Parmi les principaux critères dont il faut tenir compte, nous pouvons citer :

- l'irradiation lumineuse (exposition naturelle ou artificielle, répartition spectrale, puissance totale, exposition continue ou alternée...) ;
- l'atmosphère (air ambiant, taux d'humidité, boîte à gants, vide...) ;
- la température.

Afin de déterminer l'importance respective de chaque facteur environnemental et de comprendre quels sont les processus critiques, il est nécessaire de développer une méthodologie qui permette de contrôler tous les paramètres individuellement. Cette approche a été testée sur la base d'un dispositif mis au point et décrit par *Gevorgyan et al.* ^[117] Les auteurs ont ainsi pu évaluer l'influence de l'atmosphère et de la température sur la vitesse de dégradation des cellules sous irradiation continue (AM 1.5G, $\lambda > 400$ nm, 330 W m^{-2}). Ils ont pu étudier l'influence de ces paramètres sur le facteur d'accélération du test par rapport à une expérience « témoin » (conditions d'irradiation identiques, $T = 25^\circ\text{C}$). Sous atmosphère ambiante, il a ainsi été montré que la vitesse de dégradation est multipliée par 6 lorsque la température passe de 25 à 83°C . Au contraire, sous atmosphère inerte, la même augmentation de température n'engendre pas d'accélération significative de la vitesse de dégradation. Ceci illustre très bien à quel point le facteur d'accélération est dépendant des conditions dans lesquelles est réalisé le test de dégradation.

Cathode	Rendement t = 0 (%)	Atmosphère	Irradiation (W m ⁻²)	T (°C)	Réf.
Al	1,7	Air – 90% HR	-	42	[86]
		Air – 90% HR	330	42	
		Air – 25% HR	1000	72	
LiF / Al	2,9	BAG	1000	60	[116]
Ca / Ag	2,8	BAG	1000	60	
Ag	1,4	BAG	-	40	[90]
Al	1,5	BAG	-	40	
Ba / Al	3,8	BAG	-	40	
Ca / Al	3,7	BAG	-	40	
LiF / Al	3,3	BAG	-	40	
Mg:Ag / Ag	2,8	BAG	-	40	
Ca / Al	3,7	BAG	110	40	
Ca / Al	3,7	BAG	110 (10%) Obscurité (90%)	30	
Al	1,4	Air – 30% HR	330	25	[117]
	1,6	Air – 30% HR	330	43	
	1,7	Air – 30% HR	330	63	
	1,4	Air – 30% HR	330	83	
	2,2	BAG	330	25	
	2,1	BAG	330	43	
	1,6	BAG	330	63	
	2,1	BAG	330	83	
LiF / Al	2,5	BAG	1000	70	[52]
Al	?	BAG	-	90	[102]
		BAG	-	110	
		BAG	-	150	

Tableau 2. Revue non exhaustive des études traitant de la dégradation des performances des cellules photovoltaïques organiques (Verre / ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PC₆₀BM (1:1) / Cathode) et des conditions opératoires utilisées pendant ces études
(HR : humidité relative ; BAG : boîte à gants)

III. VIEILLISSEMENT DU MATERIAU POLYMER DONNEUR

Dans la troisième et dernière partie de ce chapitre, nous allons traiter le cas précédemment évoqué de la dégradation du polymère de la couche active. La détermination du mécanisme de dégradation du P3HT constitue d'ailleurs l'un des objectifs principaux de cette thèse. Concernant le PC₆₀BM, nous nous intéresserons uniquement à l'effet de sa présence sur la dégradation du P3HT. Le comportement photochimique du PC₆₀BM en tant que tel ne sera donc pas abordé ici. Ce comportement a notamment été décrit au cours des travaux consacrés au mélange MDMO-PPV / PC₆₀BM. ^[12]

De façon générale, et quelle que soit l'application visée, l'un des problèmes majeurs liés à l'utilisation des polymères est leur résistance limitée au vieillissement, et en particulier au vieillissement photochimique. ^[118] Il est notamment bien établi que les propriétés de la plupart des polymères conjugués se détériorent rapidement sous l'action de la lumière en présence d'oxygène. ^[11,119] Afin de comprendre ce problème, et d'y remédier, il est primordial de déterminer quels sont les mécanismes chimiques responsables de la dégradation constatée. La compréhension des phénomènes mis en jeu à l'échelle moléculaire permet en effet d'identifier le(s) point(s) faible(s) du matériau, et donc de dégager des lois générales structure / réactivité. Ces lois entrent ensuite en compte lors du choix du matériau le plus approprié, au même titre que les performances initiales du matériau.

Concernant le P3HT et les poly(3-alkylthiophènes) (P3ATs), leur dégradation sous l'effet de la lumière et / ou de la température n'a fait l'objet que de très peu d'études, ^[120-126] et ce bien qu'ils fassent partie des composés les plus utilisés en électronique organique (cellules solaires, diodes, transistors...). De plus, la quasi-totalité des données publiées concerne des P3ATs non régioréguliers, contrairement à ceux qui sont employés dans les différents dispositifs.

III.1. Vieillissement en présence d'oxygène

Lors de l'irradiation de films de P3HT en présence d'oxygène, deux phénomènes principaux ont été observés : ^[121]

- une diminution de l'absorbance dans le domaine du visible, ce qui traduit une perte de conjugaison ;
- une augmentation de la masse molaire, mise en évidence par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

III.1.1. Diminution de l'absorbance - Rôle de l'oxygène singulet

Sur la base de résultats obtenus en solution, ^[120,122] un mécanisme impliquant l'oxygène singulet $O_2(^1\Delta_g)$ a été proposé pour expliquer la perte d'absorbance constatée. ^[121] L'oxygène singulet est le premier état excité de la molécule d'oxygène. En raison de son caractère électrophile marqué, cette espèce possède une grande réactivité vis-à-vis des composés insaturés. Selon le mécanisme proposé (Figure 14), l'oxygène singulet s'additionnerait donc aux unités thiophènes du P3HT selon une réaction de type 1,4 Diels-Alder formant ainsi l'endoperoxyde **2**. Cet intermédiaire instable se décomposerait sous l'effet de la température pour donner les groupements trans-dicétone **3** et sulfine **4**. Ceci conduirait à l'ouverture des noyaux thiophéniques, provoquant une diminution de la conjugaison et donc de l'absorbance dans le visible.

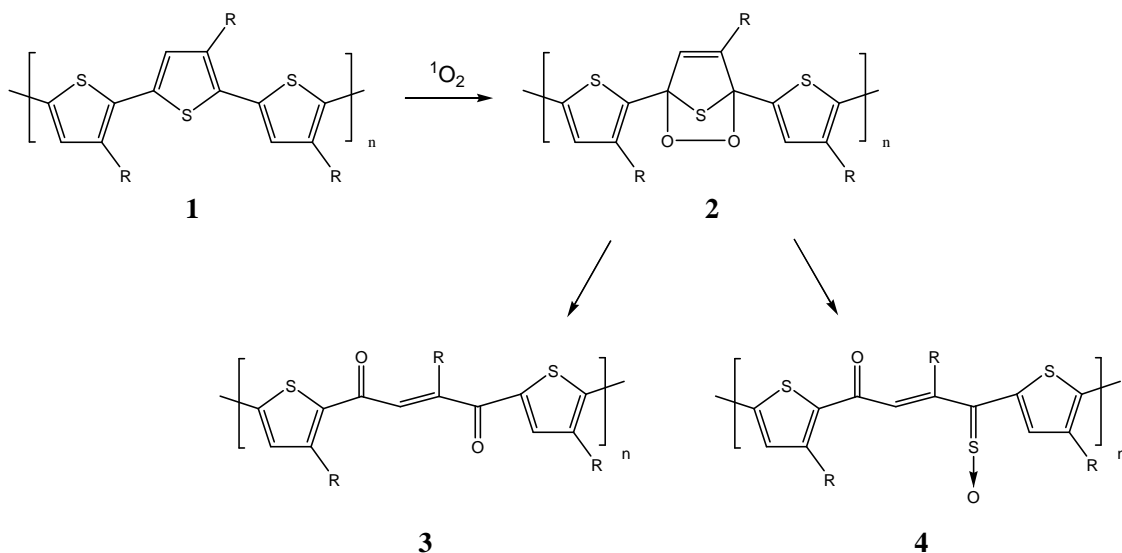


Figure 14. Mécanisme réactionnel de déconjugaison du P3HT faisant intervenir l'oxygène singulet ^[121]

Ce mécanisme a été proposé par *Abdou et al.* sur la base de l'identification des bandes infrarouges caractéristiques des produits **3** et **4** (1743, 1610 et 1045 cm^{-1}). ^[121] Il est de plus en accord avec ceux déjà proposés pour des dérivés du thiophène. ^[127,128] *Caronna et al.* ont quant à eux utilisé une approche totalement différente pour étudier le mécanisme de photo-oxydation du poly(3-butylthiophène) (P3BT). ^[124] Ils ont procédé à un lavage à l'hexane de films de P3BT irradiés afin d'en extraire les composés de bas poids moléculaire. Deux produits majoritaires ont pu être isolés par chromatographie, puis caractérisés par spectrométrie de masse. Ces produits pourraient tous deux être issus d'une réaction de Diels-Alder faisant intervenir l'oxygène

singulet. Pour mettre en évidence l'intervention de l'oxygène singulet, des expériences de piégeage ont été menées avec de l'anthracène, ^[120] dont la capacité à désactiver le premier état excité de l'oxygène est bien connue. Il a alors été observé que la vitesse de diminution de l'absorbance du P3HT en solution sous irradiation était d'autant plus faible que la concentration en anthracène dans la solution de P3HT était élevée. Les auteurs ont déduit de ces résultats que l'oxygène singulet jouait bien un rôle prépondérant dans le processus de déconjugaison du P3HT. Nous pouvons cependant remarquer que cette expérience n'a jamais été reproduite à l'état solide. La question de la formation de l'oxygène singulet s'est aussi posée. Ce dernier peut être produit par transfert d'énergie d'une molécule à l'état triplet vers l'oxygène à l'état fondamental. C'est d'ailleurs la première hypothèse qui avait été émise pour expliquer la formation d'oxygène singulet lors de l'irradiation du P3HT, en s'appuyant sur le fait que les oligothiophènes sont des sensibilisateurs efficaces de l'oxygène singulet. ^[122] Elle a été soutenue par les travaux de deux équipes différentes qui ont confirmé l'existence du transfert intersystème singulet - triplet dans le cas du P3HT et du poly(3-octylthiophène) (P3OT). ^[129,130] Cette hypothèse a ensuite été remise en cause par *Xu et al.*, selon qui le rendement quantique de formation de l'état triplet du polymère est trop faible ($< 10^{-6}$) pour expliquer à lui seul la formation d'oxygène singulet. ^[131] Une autre voie, basée sur la dissociation d'un état excité d'un complexe à transfert de charge (CTC), a alors été proposée (Figure 15). ^[121] Inspirée du cas du polystyrène, cette hypothèse a été étayée par les travaux d'*Abdou et al.* qui ont confirmé l'existence d'un tel complexe entre les P3ATs et l'oxygène. ^[132]

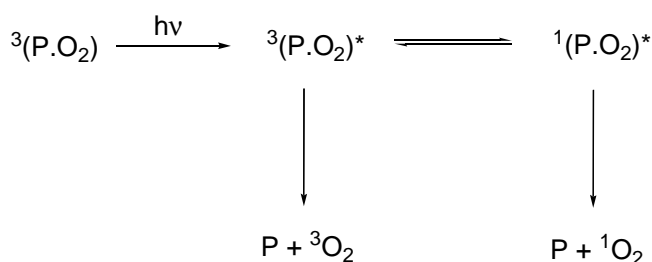


Figure 15. Mécanisme de formation de l'oxygène singulet par dissociation d'un complexe à transfert de charge (CTC) à l'état excité

Cependant, le rôle joué par l'oxygène singulet dans la photo-oxydation des polymères conjugués est un sujet très controversé, tout particulièrement à l'état solide. Par exemple, son intervention au cours de la dégradation des dérivés du polyphénylènevinylène (PPV) a été récemment réfutée, alors qu'elle était communément admise jusqu'alors. ^[133,134] En comparant l'effet de différents sensibilisateurs lors d'expériences de photo-dégradation, *Ma et al.* ont montré que l'oxygène singulet ne jouait pas un rôle prépondérant au cours de la photo-oxydation du PPV. ^[135] Qui plus

est, *Chambon et al.* ont observé que les mêmes produits de dégradation étaient formés lors de la photo- et de la thermo-oxydation du MDMO-PPV, résultat qui compte tenu des mécanismes proposés exclut l'intervention de l'oxygène singulet. ^[136]

Par ailleurs, il faut aussi noter que la formation d'oxygène singulet suite à l'irradiation du P3HT n'a jamais été formellement prouvée. La détection de l'oxygène singulet se fait généralement par spectroscopie résolue en temps, en utilisant le signal de phosphorescence à 1270 nm. ^[137,138]

Toutefois, à l'état condensé, la durée de vie de l'oxygène singulet est souvent trop courte pour pouvoir observer ce signal. Une solution consiste à utiliser une sonde chimique, à condition que cette dernière réagisse spécifiquement avec l'oxygène singulet. ^[139,140] Par exemple, la réaction de l'anthracène **5** avec l'oxygène singulet conduit au 1,4-endoperoxide **6** selon une réaction analogue à une addition de Diels-Alder (Figure 16). Puisque aucun autre réactif n'est susceptible de donner le même produit, la formation de cet endoperoxyde est caractéristique de l'intervention de l'oxygène singulet. ^[139] La thermolyse du produit **6** donne ensuite l'anthraquinone **7**. Mais, cette dernière peut être obtenue à partir de l'anthracène *via* de nombreuses réactions d'oxydation ne faisant pas intervenir l'oxygène singulet. ^[141-144]

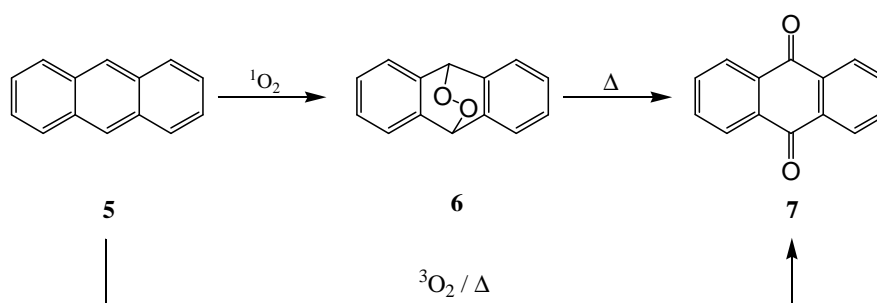


Figure 16. Différentes voies de formation de l'anthraquinone à partir de l'anthracène

La formation de l'anthraquinone n'est donc pas une preuve absolue de la présence d'oxygène singulet. Ceci remet en cause les résultats publiés par *Holdcroft et al.* ^[120] En effet, la technique de détection de l'oxygène singulet utilisée par ces auteurs était basée sur l'observation de l'anthraquinone suite à l'irradiation du mélange P3HT / anthracène.

III.1.2. Augmentation de la masse molaire

Afin d'expliquer l'augmentation de la masse molaire observée par SEC lors de l'irradiation d'un film de P3HT, un second mécanisme a été proposé. ^[121] Il met en jeu l'oxygène à l'état fondamental ($^3\text{O}_2$) et l'arrachement de l'hydrogène allylique, c'est-à-dire celui situé sur le carbone en α du cycle. De façon générale, la présence d'un groupement électro-donneur sur une

chaîne hydrocarbonée favorise l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone voisin du groupement en question.^[145] Par rapport à l'hydrocarbure saturé correspondant, l'introduction d'une double liaison ou d'un noyau aromatique entraîne une diminution de l'énergie de la liaison C-H située en α de l'insaturation (Tableau 3).

Composé	Energie de liaison C-H à 25°C (kcal mol ⁻¹)
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	101,1
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	88,2
$\begin{array}{c} \text{Ph}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	88,5

Tableau 3. Effet d'une insaturation sur l'énergie de liaison C-H^[145]

En outre, l'existence de plusieurs formes mésomères confère au radical formé une stabilité renforcée. Ce gain de stabilité se traduit par un abaissement de l'énergie d'activation de la réaction d'arrachement, réaction qui s'en trouve donc facilitée. La labilité accrue de cet hydrogène fait donc du carbone auquel il est lié un site d'attaque privilégié pour l'amorçage de l'oxydation radicalaire.

D'après les travaux d'*Abdou et al.*, et conformément aux nombreuses études déjà menées sur le vieillissement oxydant des polymères,^[118] le processus se poursuivrait selon le schéma réactionnel « classique » d'oxydation en chaîne (Figure 17).^[121]

En résumé, après arrachement d'un atome d'hydrogène, il y aurait fixation d'oxygène puis formation d'un hydroperoxyde (**11**). Celui-ci se décomposerait par homolyse thermique et / ou photochimique de la liaison O-O, pour donner un macro-radical alcoxyle (**12**). Ce macro-radical pourrait ensuite évoluer suivant trois voies (Figure 18) :

- (i) la coupure en β , qui conduit à la formation d'un groupement aldéhyde ;
- (ii) la fixation d'un atome d'hydrogène, qui génère un dérivé hydroxylé ;
- (iii) la recombinaison avec un macro-radical alkyle, qui entraîne une réticulation du polymère par formation de ponts éthers, et donc une augmentation de la masse molaire.

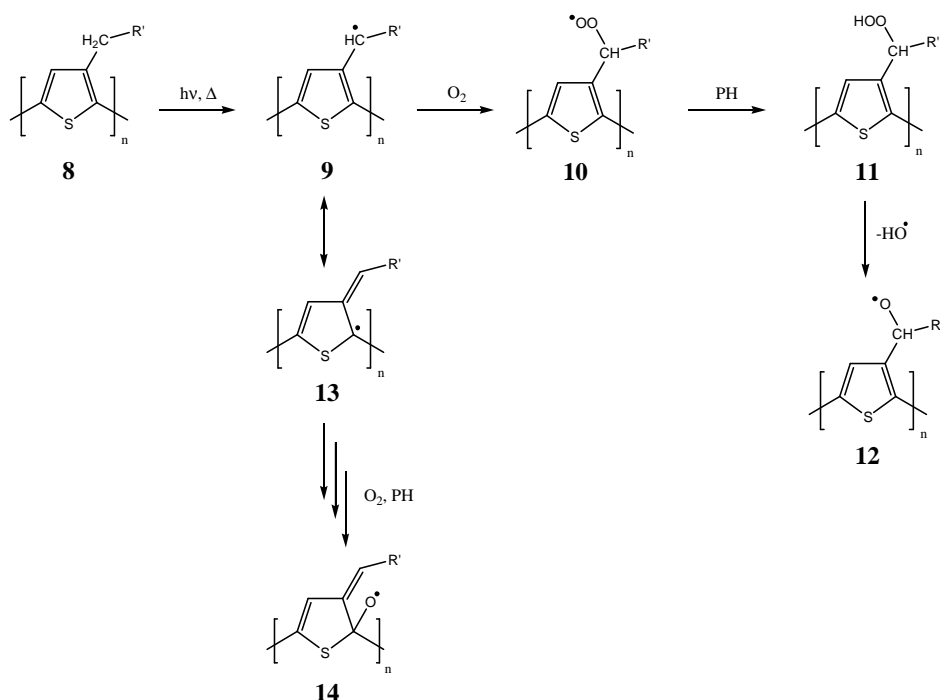


Figure 17. Mécanisme réactionnel de formation des macro-radicaux alcoyles lors de la photo- ou de la thermo-oxydation du P3HT ^[121]

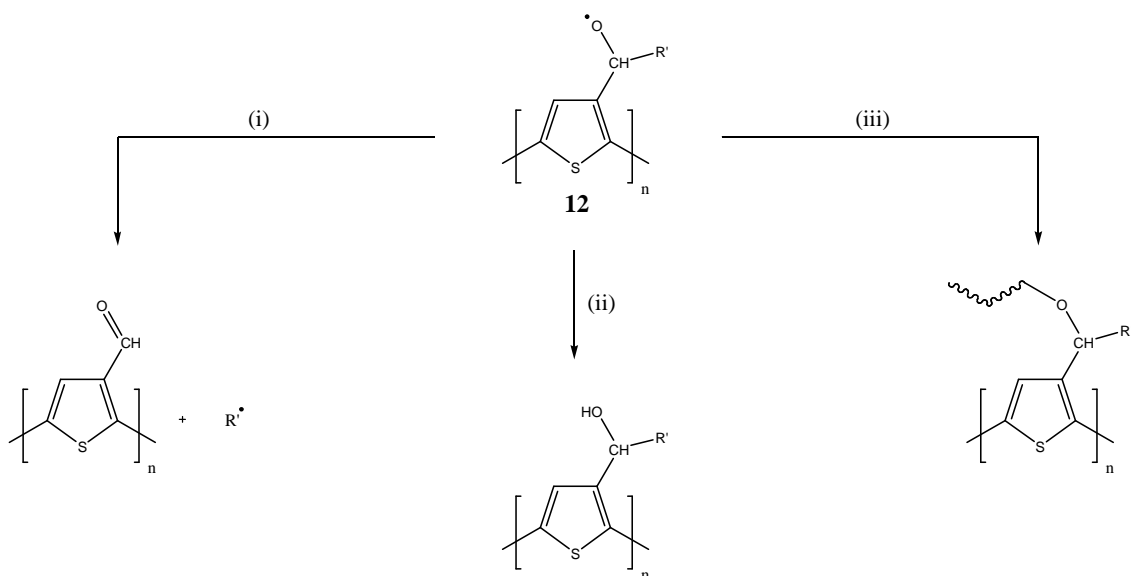


Figure 18. Les différentes voies d'évolution possibles du macro-radical alcoyle 12 ^[121]

D'après les données de la littérature, c'est cette dernière voie qui serait majoritaire dans le cas du P3HT. Un mécanisme identique a également été proposé par *Ljungqvist et al.* pour décrire l'oxydation thermique du poly(3-octylthiophène) (P3OT). ^[126] Ce résultat semble donc confirmer que l'oxygène singulet n'est pas impliqué dans ce mécanisme.

Enfin, l'existence d'un équilibre de résonance du radical allylique a aussi été envisagée (Figure 17).^[121] Ainsi, un second type de radical alcoyle (**14**) peut être formé, lequel conduit à la coupure de la chaîne macromoléculaire, et donc à la déconjugaison du polymère (Figure 19). Cependant, la formation de l'intermédiaire **13** étant thermodynamiquement défavorisée, les différents auteurs ont conclu que cette voie était minoritaire et qu'elle ne pouvait pas à elle seule expliquer la perte d'absorbance du matériau.

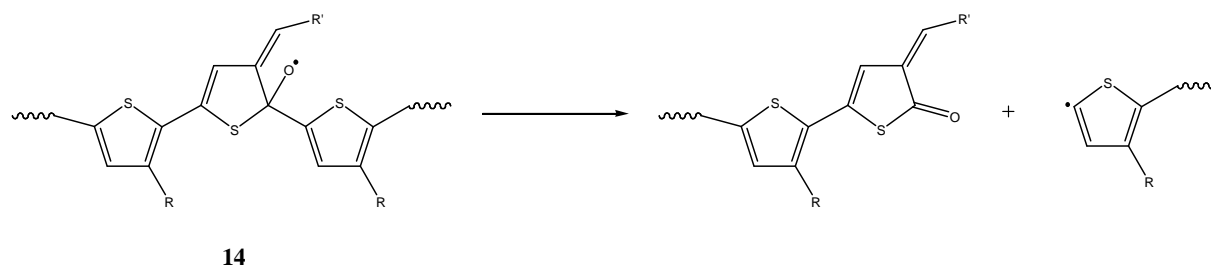


Figure 19. Voie d'évolution possible du macro-radical alcoyle 14 conduisant à la déconjugaison du P3HT^[121]

III.2. Vieillessement en absence d'oxygène

Comme nous l'avons décrit précédemment, les cellules solaires sont très sensibles à l'eau et à l'oxygène, d'où la nécessité de les encapsuler. En conditions d'usage « idéales » (encapsulation parfaite), la cellule ne serait donc soumise qu'à l'impact de la lumière et de la température, en absence d'eau et d'oxygène. Toutefois, une encapsulation efficace ne garantit en rien la stabilité photochimique des matériaux du dispositif, et notamment celle du polymère conjugué. Il est en effet bien connu que les polymères dont le spectre d'absorption UV-visible présente un recouvrement avec le spectre d'émission de la lumière incidente se dégradent, et ce même en absence d'oxygène.^[146-148] *Chambon et al.* ont par exemple montré que le MDMO-PPV se dégrade dans de telles conditions, puisqu'il perd la totalité de son absorbance après 2000 heures d'irradiation sous vide en enceinte de vieillissement artificiel accéléré.^[149]

Il est donc assez surprenant qu'à l'heure actuelle le sujet n'ait presque pas été abordé pour les P3ATs. En effet, à notre connaissance, seules deux publications évoquent le cas du vieillissement des P3ATs en absence d'oxygène.^[121,124] D'après les données collectées par spectroscopie infrarouge et en chromatographie d'exclusion stérique, aucune modification n'a été observée. Cependant, il convient de préciser que les durées d'irradiation étaient particulièrement brèves (~ 24h de vieillissement artificiel), surtout en comparaison des durées de vie requises pour les cellules.

III.3. Bilan

Les principales voies de dégradation proposées pour décrire le vieillissement photochimique du P3HT à l'état solide sont résumées ci-dessous (Figure 20).

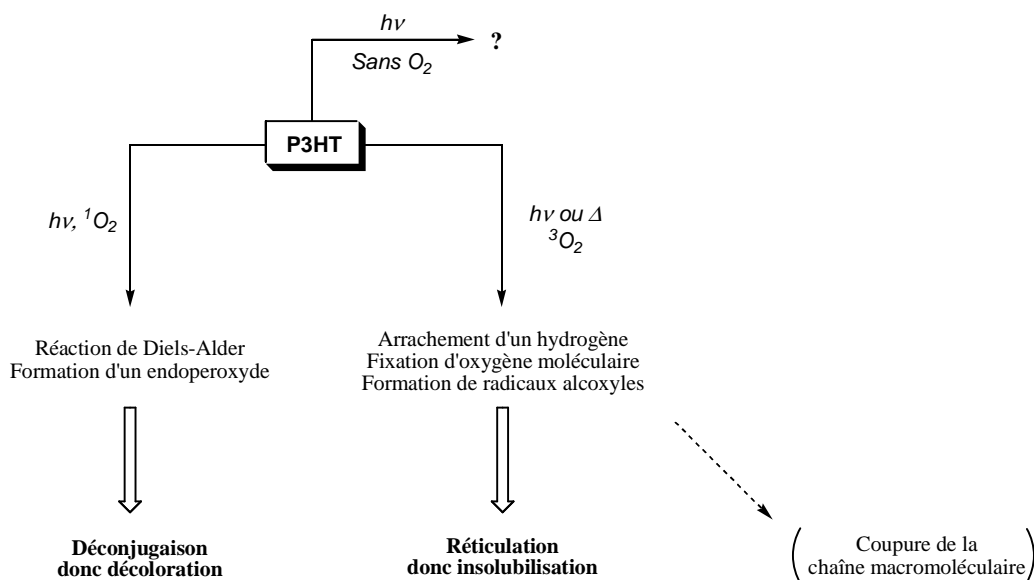


Figure 20. Etat de l'art des connaissances sur le vieillissement du P3HT

III.4. Vieillissement du P3HT au sein de la couche active - Rôle du PC₆₀BM

Jusqu'à présent, le vieillissement photochimique du système P3HT / PC₆₀BM n'a jamais été précisément décrit, et l'effet du PC₆₀BM sur le vieillissement du P3HT demeure donc pour le moment non élucidé. Il est toutefois possible de mettre à profit les conclusions tirées des travaux déjà menés sur des dérivés du PPV en mélange avec le PC₆₀BM. Dans le cas du MDMO-PPV, plusieurs études ont par exemple montré que la dégradation du polymère conjugué était nettement plus lente en présence de PC₆₀BM. ^[149,150] Le caractère stabilisant du PC₆₀BM a été attribué à ses propriétés de piège à radicaux, ainsi qu'à la rapide désactivation de l'état excité du polymère par transfert électronique vers le fullerène. *Chambon et al.* ont de plus montré que l'effet stabilisant du PC₆₀BM se manifestait en présence ^[150] et en absence d'oxygène. ^[149]

CONCLUSION

A l'issue de cette étude bibliographique, nous pouvons dégager les principales conclusions suivantes.

Tout d'abord, les efforts consacrés à la réalisation de dispositifs plus performants ont permis d'améliorer les propriétés initiales des cellules, mais aussi de déterminer les critères indispensables à leur bon fonctionnement (choix des matériaux, morphologie de la couche active...).

S'il est acquis que la durée de vie actuelle des dispositifs demeure trop faible, les causes de cette dégradation sont désormais identifiées, et les conséquences sur les différentes parties du dispositif ont été répertoriées. Toutefois, peu d'études ont été dédiées au vieillissement de la couche active en conditions d'usage. Tout particulièrement, de nombreuses zones d'ombre subsistent au sujet de l'impact de la lumière sur la couche active à très long terme. Enfin, le comportement photochimique du P3HT demeure mal connu, quelles que soient les conditions expérimentales (présence ou non d'oxygène, avec ou sans PC₆₀BM).

L'étude du vieillissement photochimique est d'autant plus importante et nécessaire qu'en cas d'instabilité avérée, peu de solutions existent. Une des rares possibilités consisterait à filtrer une partie du rayonnement solaire, notamment dans le domaine de l'UV. En éliminant la partie du rayonnement la plus énergétique, il serait ainsi possible de ralentir la dégradation du polymère au sein du dispositif. En contrepartie, le flux de photons atteignant la cellule serait moindre, ce qui entraînerait une perte d'efficacité.

CHAPITRE 2
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. MATERIAUX ET MISE EN ŒUVRE

I.1. Produits chimiques

Tous les produits ont été utilisés sans purification. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier provient de chez Rieke Metals Inc. Il se caractérise par un taux de couplage tête à queue supérieur à 90 % et une masse molaire moyenne d'environ 50 kg mol^{-1} . Deux types de P3HT qui sont différenciés par leur taux d'impuretés résiduelles (Zn, Br, Na) ont été utilisés :

- le P3HT Rieke « E » ;
- le P3HT Rieke « EE », obtenu par purification du Rieke « E ».

Le polythiophène (PTh) provient aussi de chez Rieke Metals Inc.

Le [6,6]-phényl- C_{60} -butanoate de méthyle (PC_{60}BM) provient de chez Nano-C. Sa pureté est de 99,5%.

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS) de type CleviosTM PH provient de chez HC Stark. Il se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse dont le pH est compris entre 1,5 et 2,5 à 20°C. Le ratio massique PEDOT:PSS est de 1:2,5.

Le chlorobenzène et l'*o*-dichlorobenzène sont de qualité HPLC et proviennent de chez Aldrich. Le méthanol, également de qualité HPLC, provient de chez Acros. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 35% en masse dans l'eau), et l'hypochlorite de sodium (NaOCl , taux de chlore libre 4% minimum) proviennent de chez Aldrich.

I.2. Préparation des échantillons

I.2.1. Préparation des dépôts de P3HT et de P3HT / PC_{60}BM

Ces dépôts ont été préparés dans le but de suivre la dégradation du P3HT et du mélange P3HT / PC_{60}BM par des techniques spectroscopiques. Le substrat sur lequel est effectué le dépôt - KBr, CaF_2 , ZnSe ou lame de verre - est choisi en fonction du type de vieillissement et de caractérisation envisagés. Les dépôts ont été réalisés par centrifugation à l'aide d'une tournette G3P-8 Spincoat de la marque Cookson Electronics Equipment. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 4. Les films de P3HT ont été obtenus à partir d'une solution à 40 g L^{-1} dans le chlorobenzène. Pour les dépôts du mélange P3HT / PC_{60}BM , une solution à 30 g L^{-1} de chaque produit dans le chlorobenzène a été utilisée. Une fois le dépôt effectué, l'échantillon est placé sous vide dynamique à température ambiante pendant 24 heures afin d'éliminer toute trace de solvant.

Phase	Accélération (tours min ⁻¹ s ⁻¹)	Vitesse (tours min ⁻¹)	Durée (s)
1	500	1500	30
2	500	2000	60

Tableau 4. Paramètres de centrifugation utilisés pour la préparation des dépôts de P3HT et de P3HT / PC₆₀BM

L'épaisseur des dépôts a été mesurée à l'aide d'un profilomètre KLA Tencor Alpha Step IQ. Dans les conditions utilisées, elle est d'environ 200 nm pour les dépôts de P3HT et d'environ 150 nm pour les dépôts du mélange.

I.2.2. Elaboration des cellules photovoltaïques

La configuration des dispositifs préparés est représentée sur la Figure 21. Les cellules sont de type hétérojonction en volume avec anode transparente. Elles se composent d'un substrat de verre (1), recouvert successivement :

- d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain jouant le rôle d'anode (ITO) (2) ;
- d'une couche de PEDOT:PSS (3) ;
- de la couche active, constituée d'un mélange P3HT / PC₆₀BM (4) ;
- d'une couche de LiF et d'une couche d'aluminium composant la cathode métallique en forme d'haltères (5).

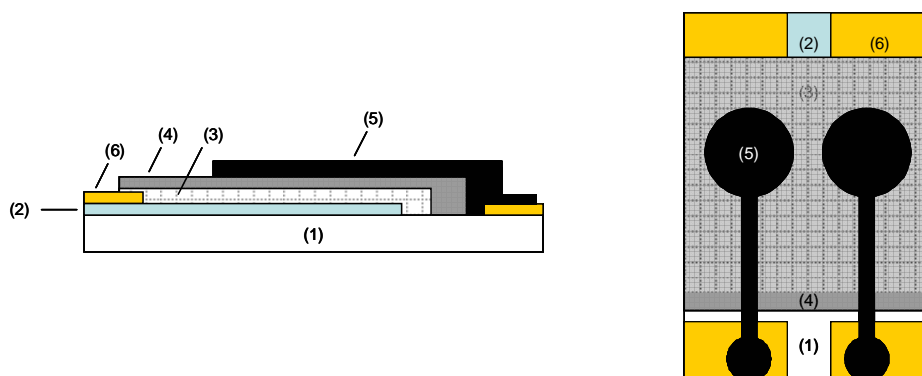


Figure 21. Schéma des cellules photovoltaïques réalisées

Gauche : vue en coupe ; Droite : vue de dessus

Les lames de verre, recouvertes d'une couche d'ITO de 180 nm d'épaisseur, proviennent de chez PGO. La surface de ces lames est de 4,25 cm² (17 mm x 25 mm), et leur résistance carrée est de 10 Ω / □.

Pour commencer, le substrat est « gravé » à l'acide ($\text{HCl} / \text{HNO}_3$) afin de retirer l'ITO sur le tiers de sa surface, puis il est nettoyé aux ultrasons successivement à l'acétone, à l'isopropanol et à l'eau déionisée ultra-pure ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Il est ensuite séché à l'étuve à 170°C pendant 2 heures, et les contacts métalliques à base de chrome et d'or sont évaporés (6). Enfin, il est exposé pendant 30 minutes à un traitement UV / ozone.

Les cellules sont alors réalisées selon le protocole suivant :

- une couche de 40 nm de PEDOT:PSS est déposée sur l'ITO à la tournette (Süss Microtec Delta 10+) puis séchée pendant 30 minutes dans une étuve ventilée à 140 ou 180°C . Les paramètres de centrifugation sont donnés dans le Tableau 5. Une fois sorti de l'étuve, le dépôt est aussitôt introduit en boîte à gants ;
- la couche active est alors déposée à la tournette (G3P-8 Spincoat, Cookson Electronics Equipment) sur la couche de PEDOT:PSS sous atmosphère inerte à partir d'une solution de P3HT / PC_{60}BM . Avec les paramètres de tournette utilisés (Tableau 5) l'épaisseur de cette couche est d'environ 80 nm ;
- une fois la couche active déposée, l'ensemble Verre / ITO / PEDOT:PSS / Couche active est recuit sous atmosphère inerte pendant 5 minutes à 110°C sur une plaque chauffante ;
- enfin, une couche de LiF (environ 1 nm) et une couche d'aluminium (100 nm) composant la cathode métallique sont évaporées sous vide pour compléter le dispositif.

Les performances photovoltaïques de la cellule peuvent ensuite être mesurées. Pour cela, la caractéristique courant – tension du dispositif est enregistrée sur un appareil Keithley[®] SMU 2400 sous éclairement AM 1.5G à une puissance de 1000 W m^{-2} . La cellule testée est éclairée au travers de la face Verre / ITO à l'aide d'un simulateur Steuernagel Solar Constant 575. Une cellule silicium mono-cristallin calibrée au Fraunhofer ISE (Fribourg, Allemagne) est utilisée comme référence pour s'assurer que la puissance lumineuse délivrée par le simulateur est bien égale à 1000 W m^{-2} .

Couche déposée	Phase	Accélération (tours $\text{min}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Vitesse (tours min^{-1})	Durée (s)
PEDOT:PSS	1	430	3000	23
	2	200	4000	25
P3HT / PC_{60}BM	1	375	1500	40
	2	125	2000	40

Tableau 5. Paramètres de centrifugation utilisés pour la préparation des cellules photovoltaïques organiques

I.2.3. Préparation des dépôts pour le suivi morphologique

Les dépôts destinés à l'étude morphologique du vieillissement de la couche active ont été réalisés selon le protocole utilisé pour les cellules, avec toutefois quelques différences :

- la taille des substrats n'est que de $2,12 \text{ cm}^2$ (25 mm x 8,5 mm) ;
- les étapes de « gravure » du substrat, d'évaporation des contacts métalliques et de la cathode ne sont pas réalisées.

Différents types d'échantillons ont été préparés en changeant la température de recuit du PEDOT:PSS et la composition de la couche active (Tableau 6). Dans tous les cas, la concentration en P3HT était de 14 g L^{-1} . Le ratio P3HT / PC₆₀BM est exprimé en masse et varie de 1:0,6 à 1:1.

T_{recuit} PEDOT:PSS (°C)	P3HT	Ratio massique P3HT / PC ₆₀ BM	Solvant
140	E	1:1	CB
180	E	1:1	CB
180	EE	1:1	CB
180	EE	1:0,6	CB
180	EE	1:0,6	DCB

Tableau 6. Résumé des différents types d'échantillons préparés
(CB : chlorobenzène ; DCB : *o*-dichlorobenzène)

II. VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS

II.1. Vieillissement photochimique artificiel accéléré

II.1.1. Vieillissement en enceinte SEPAP 12-24

La très grande majorité des irradiations ont été effectuées dans une enceinte SEPAP 12-24. ^[151] Cette enceinte se compose d'une chambre parallélépipédique au centre de laquelle se trouve un carrousel porte-échantillons tournant à la vitesse de 4 tours min^{-1} . Chaque angle de la chambre est occupé par une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (Novalamp RVC 400W). Ces lampes sont protégées par une enveloppe en verre borosilicaté qui permet de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 295 nm. Le spectre d'émission des lampes est représenté sur la Figure 22. La température est fixée à 60°C et contrôlée par l'intermédiaire d'une sonde platine en contact avec un film de polyéthylène situé sur la tourelle.

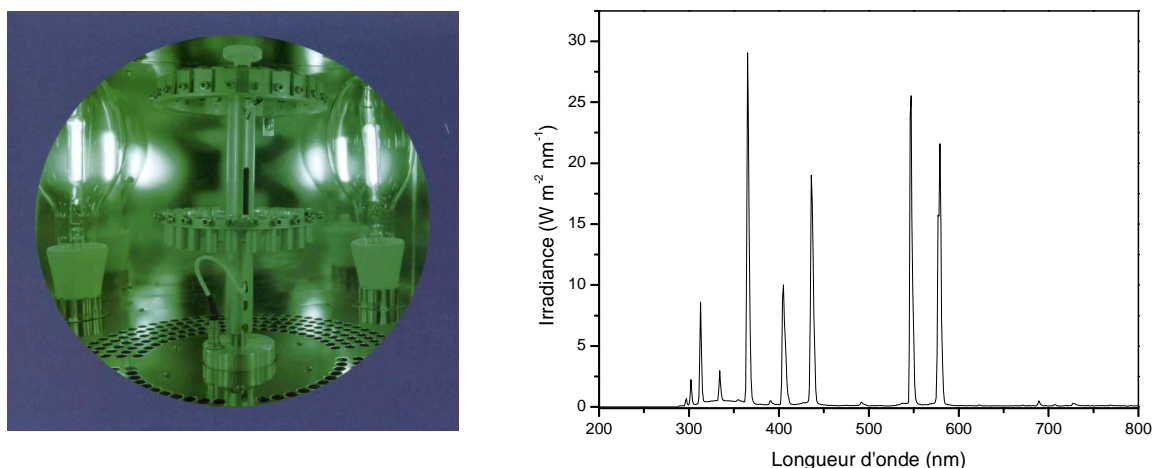


Figure 22. Chambre d'irradiation d'une enceinte SEPAP 12-24 (Gauche) et spectre d'émission des lampes Novalamp RVC 400W (Droite)

Deux types d'expériences ont été effectués dans cette enceinte :

- des expériences de photo-oxydation, au cours desquelles les échantillons sont irradiés à l'air ambiant, c'est-à-dire en présence d'oxygène ;
- des expériences de photolyse, au cours desquelles les échantillons sont irradiés sous vide secondaire, autrement dit en absence d'oxygène. Pour cela, chaque échantillon est introduit dans un tube en verre borosilicaté au sein duquel un vide primaire ($P \sim 1 \text{ Pa}$) est établi grâce à une pompe à palettes. Puis, une pompe à diffusion prend le relais jusqu'à ce

qu'un vide secondaire soit atteint ($P \sim 10^{-4}$ Pa). Le tube contenant l'échantillon est alors scellé, puis fixé sur le carrousel de l'enceinte.

Dans certains cas, il a été nécessaire de filtrer une partie du rayonnement des lampes de façon à n'irradier les échantillons qu'à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. Ces expériences ont été réalisées en plaçant un filtre passe-bas (coupure à 400 nm) devant l'échantillon et en masquant la face arrière de ce dernier.

II.1.2. Cas particulier du vieillissement des cellules photovoltaïques

Afin d'étudier l'influence du vieillissement de la couche active sur les performances du dispositif, des cellules photovoltaïques sans cathode ont été préparées, scellées sous vide, puis irradiées en enceinte SEPAP 12-24. Les cellules étant particulièrement sensibles à l'eau et à l'oxygène, il n'était pas possible d'utiliser le protocole de mise sous vide décrit au paragraphe précédent. Les dispositifs auraient alors été exposés à l'atmosphère ambiante au moment de leur mise sous vide, ce qui aurait fait chuter leurs performances. C'est pourquoi le mode opératoire suivant a été appliqué :

- un tube en verre borosilicaté muni d'un rodage conique femelle (26 / 19) ainsi qu'un raccord cannelé coudé mâle (26 / 19) équipé d'un robinet en PTFE sont introduits en boîte à gants ;
- une cellule (sans cathode) est placée dans le tube qui est ensuite fermé à l'aide du raccord ;
- le tube sous atmosphère inerte avec l'échantillon à l'intérieur est sorti de la boîte à gants et mis sous vide primaire à l'aide d'une pompe à pistons ;
- une fois le vide effectué, le tube est scellé.

Sachant que le taux d'oxygène dans la boîte à gants n'excède pas 1 ppm et que la pression finale dans le tube est d'environ 10 Pa, on en déduit que la pression partielle d'oxygène dans le tube scellé est au maximum de 10^{-5} Pa.

Le tube est ensuite placé en enceinte SEPAP 12-24 pour une durée donnée. Une fois le vieillissement achevé, le tube est réintroduit en boîte à gants où il est ouvert. L'échantillon est récupéré et une cathode « fraîche » (LiF / Al – 1 nm / 100 nm) est évaporée sur la cellule vieillie. Les propriétés photovoltaïques de la cellule peuvent alors être mesurées.

II.2. Vieillissement naturel

Les expériences de vieillissement naturel ont été menées à Clermont-Ferrand (45° Nord ; 3° Est), sur le site du Centre National d'Evaluation de Photoprotection (CNEP).

Les échantillons ont été positionnés sur des supports orientés au sud avec un angle d'inclinaison de 45° par rapport à la verticale. Pour les vieillissements à l'air ambiant, les échantillons ont été placés dans un tube en verre borosilicaté non scellé afin d'éviter toute aspersion directe d'eau.

II.3. Vieillissement thermique

Les expériences de vieillissement thermique ont été réalisées en plaçant les échantillons dans des étuves ventilées thermorégulées à 60 ou 100°C.

III. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

III.1. Spectroscopies

III.1.1. Spectroscopies optiques

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés entre 200 et 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 2200 équipé d'une sphère d'intégration.

Les spectres infrarouge (IR) ont été réalisés sur un spectrophotomètre Nicolet 760 Magna IR fonctionnant en transmission et purgé à l'air sec. Les paramètres utilisés étaient les suivants : 32 acquisitions et résolution de 4 cm⁻¹. Dans certains cas, le spectre IR a été enregistré avant et après déshydratation de l'échantillon à l'étuve (30 minutes à 60°C).

Les spectres d'émission de fluorescence ont été obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre Perkin-Elmer LS-55 équipé d'une lampe Xénon. Sauf cas particulier, les spectres ont été enregistrés entre 550 et 800 nm sous excitation à 520 nm. La largeur des fentes d'excitation et d'émission était de 8 et 6 nm respectivement, et la vitesse de balayage était fixée à 45 nm min⁻¹.

III.1.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les expériences de XPS ont été menées dans un bâti ultra-vide ($P \sim 10^{-8}$ Pa) équipé d'un analyseur d'énergie hémisphérique et d'une source de rayons X Mg K $_{\alpha}$ (1253,6 eV).

Aucun nettoyage préalable de l'échantillon (1 cm x 1 cm) n'a été effectué et toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante. L'acquisition des données s'est déroulée de la façon suivante :

- (1) enregistrement d'un spectre « général » de 0 à 1200 eV, avec un pas de 0,5 eV et une énergie de passage de 50 eV ;
- (2) enregistrement des spectres centrés autour des niveaux de coeur détectés à l'étape (1) avec un pas de 0,1 eV et une énergie de passage de 20 eV. Chacune des régions spectrales a été balayée 3 fois consécutivement de façon à obtenir un rapport signal sur bruit acceptable sans pour autant dégrader l'échantillon.

Afin de tenir compte de l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon, les spectres obtenus ont dû être systématiquement corrigés en énergie. Par convention, la position du pic C_{1s} correspondant aux atomes de carbone saturés et non fonctionnalisés (C-C, C-H) a été fixée à 285,0 eV. ^[152]

Concernant le traitement des données obtenues, il a été effectué avec le logiciel XPS Peak Fit. Le niveau de fond a tout d'abord été extrait en utilisant une ligne de base de type Shirley, et les courbes expérimentales ont été décomposées en une somme de signaux Gaussien / Lorentzien. Pour cela, une série de pics correspondant à chaque fonction chimique identifiée par IR a tout d'abord été positionnée aux énergies correspondantes. Puis, par itérations successives, les paramètres décrivant l'enveloppe des pics (position, largeur à mi-hauteur, ratio Gaussien / Lorentzien, intensité) ont été modifiés dans une gamme prédéfinie, jusqu'à ce que le coefficient de corrélation χ^2 converge. Ce coefficient permet d'estimer la qualité de la décomposition obtenue. Suivant sa valeur, la décomposition est arrêtée ($\chi^2 < 2$), affinée ($2 < \chi^2 < 4$), ou bien recommencée après ajout d'une nouvelle composante ($\chi^2 > 4$).

Pour l'interprétation des spectres du niveau 2p de l'atome de soufre (S_{2p}), la représentation du signal sous la forme d'un doublet ($S_{2p3/2}$ et $S_{2p1/2}$) a été adoptée. Les deux composantes sont séparées de 1,18 eV, et le ratio de leurs intensités respectives est de 2:1. ^[153]

III.2. Traitements physico-chimiques

Afin d'identifier les produits d'oxydation formés, les échantillons vieillis ont été soumis à différents traitements physico-chimiques.

III.2.1. Traitements de dérivation chimique

Les réactions de dérivation chimique consistent à traiter le polymère oxydé par des réactifs susceptibles de réagir sélectivement avec certains produits présents au sein de l'échantillon. Ces réactions conduisent à la formation de nouveaux produits dits de dérivation, identifiables par IR.

A température ambiante et sous pression atmosphérique, la réaction avec le tétrafluorure de soufre (SF_4) permet par exemple de substituer les groupements hydroxyles des acides, alcools et des hydroperoxydes par un atome de fluor. ^[154] Les acides carboxyliques sont donc convertis en fluorures d'acyles (Figure 23), ce qui entraîne un déplacement très important de la bande d'absorption $\nu_{C=O}$ en IR ($\Delta\nu \sim 100 \text{ cm}^{-1}$). Dans ces conditions expérimentales, SF_4 ne réagit pas avec les autres dérivés carbonylés (aldéhydes, cétones, esters...). En revanche il réagit avec les acides sulfiniques ainsi qu'avec leurs esters pour donner des fluorures de sulfinyles (Figure 24).

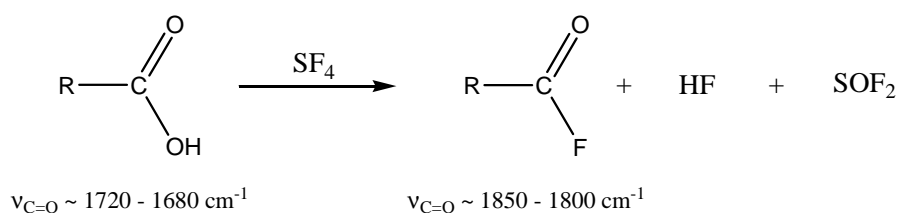


Figure 23. Réaction de dérivation des acides carboxyliques en fluorures d'acyles par le tétrafluorure de soufre

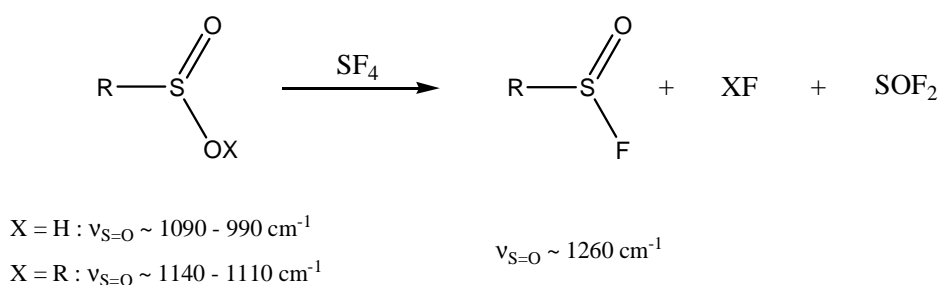


Figure 24. Réactions de dérivation des acides sulfiniques et de leurs esters en fluorures de sulfinyles par le tétrafluorure de soufre

L'ammoniac (NH_3) réagit quant à lui avec les acides carboxyliques pour former des sels d'ammonium (Figure 25), et avec les esters et les anhydrides pour former des amides (Figure 26). Il réagit aussi avec les acides sulfiniques pour former des sulfinates d'ammonium, mais pas avec leurs esters (Figure 27). Là encore, ces réactions se traduisent par d'importants changements sur les spectres IR des échantillons traités. ^[154]

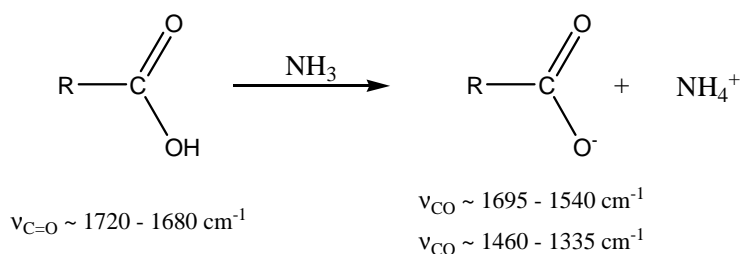


Figure 25. Réaction de dérivation des acides carboxyliques en ions carboxylates par l'ammoniac

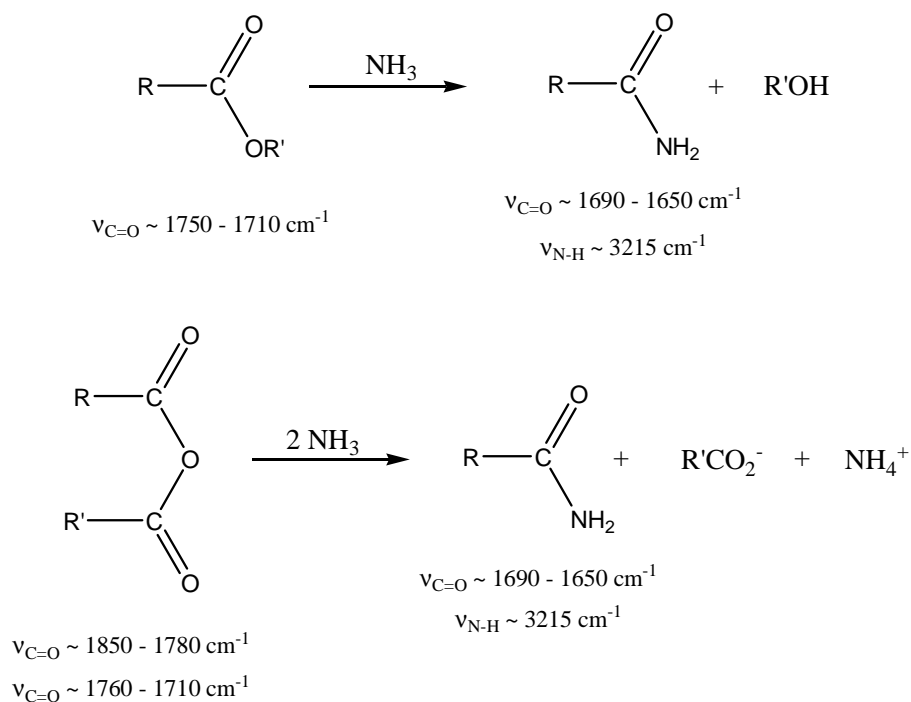


Figure 26. Réactions de dérivation des esters et des anhydrides d'acides en amides primaires par l'ammoniac

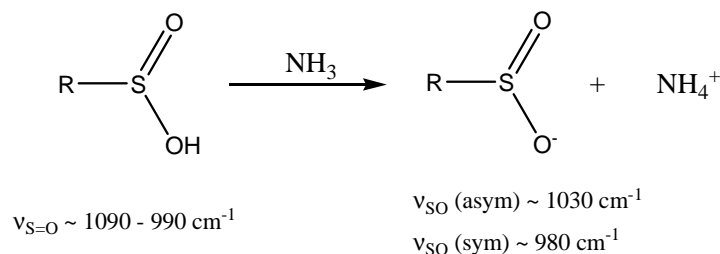


Figure 27. Réaction de dérivation des acides sulfiniques en ions sulfonates par l'ammoniac

D'un point de vue pratique, les traitements chimiques sont réalisés à température ambiante dans un réacteur en téflon (SF₄) ou en polyéthylène (NH₃). Après acquisition du spectre IR, l'échantillon à traiter est placé dans le réacteur qui est ensuite purgé par circulation d'azote pendant cinq minutes. Le réactif (SF₄ ou NH₃) est alors introduit dans le réacteur par passage d'un courant gazeux pendant trente secondes, et le réacteur est fermé. Après une heure de traitement, le réacteur est de nouveau purgé à l'azote, et l'échantillon est immédiatement analysé en IR. Il convient d'ajouter que dans le cas d'un traitement SF₄ l'échantillon doit être déposé sur un substrat en CaF₂ ou en ZnSe, car le KBr ne résiste pas au traitement.

III.2.2. Traitements physiques

Cette seconde famille de traitements repose sur l'instabilité thermique et / ou photochimique de certains produits d'oxydation. Les traitements sont réalisés sous vide afin d'éviter la formation d'espèces oxydées supplémentaires au cours de l'expérience.

III.2.2.1 Thermolyse

La thermolyse permet de révéler la présence d'espèces thermiquement instables telles que les hydroperoxydes, qui se décomposent sous l'effet de la température (Figure 28). En pratique, après acquisition du spectre IR de l'échantillon vieilli, ce dernier est inséré dans un tube en verre borosilicaté scellé sous vide secondaire. Le tube est ensuite placé dans une étuve à 100°C pendant un temps donné, et un second spectre IR est enregistré sitôt le traitement terminé.

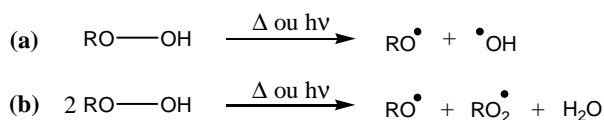


Figure 28. Décomposition homolytique des hydroperoxydes

(a) Réaction unimoléculaire (b) Réaction bimoléculaire

III.2.2.2 Photolyse

La photolyse permet de mettre en évidence la présence de produits photochimiquement instables, comme par exemple les cétones. En effet, alors qu'elles sont stables thermiquement, les cétones sont susceptibles de se décomposer *via* une réaction de Norrish type I lorsqu'elles sont irradiées (Figure 29).

La présence d'hydroperoxydes peut aussi être révélée par photolyse puisque ces espèces sont également instables photochimiquement (Figure 28).

Le protocole expérimental de la photolyse est le même que pour la thermolyse si ce n'est que l'échantillon est placé dans une enceinte SEPAP 12-24 au lieu d'être mis dans une étuve.

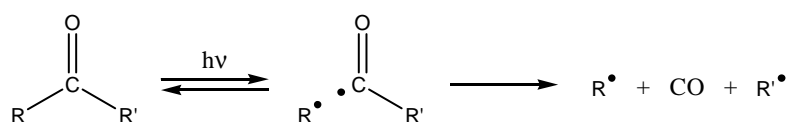


Figure 29. Décomposition des cétones par réaction de Norrish type I

III.3. Microscopies

Les clichés de microscopie optique ont été réalisés à l'aide d'un microscope optique à lumière polarisée Leica Leitz DMRX.

Les clichés de micro-fluorescence ont été obtenus à l'aide d'un microscope AxioPlan 2 de la marque Zeiss équipé d'une caméra numérique Zeiss AxioCam HRc.

Les spectres d'émission de micro-fluorescence ont été réalisés sur un microscope Olympus BH2-UMA équipé d'un système Hitachi U6000 microscopie FT spectrophotometer. Ces spectres ont été enregistrés entre 500 et 800 nm sous excitation bichromatique à 405 et 436 nm. Le diamètre de la zone analysée était de 6 μm .

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été obtenus avec un microscope Zeiss Supra 55 FEG-VP sous basse tension (2 ou 3kV). Les images ont été prises sur la tranche d'échantillons clivés à la température de l'azote liquide puis métallisés avec une fine couche d'or.

Les clichés de microscopie électronique à transmission (MET) ont été obtenus avec un microscope Hitachi H7650 équipé d'une caméra Hamamatsu AMT. Les images ont été réalisées à 80 kV sur des films autosupportés déposés sur des grilles de cuivre (300 mesh).

Les analyses élémentaires par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (EDX) ont été réalisées sur un microscope FEI Tecnai G2 20. La tension d'accélération était de 200 kV, et le temps d'acquisition de 60 s.

IV. OXYGENE SINGULET

IV.1. Détection de l'oxygène singulet

La sonde à oxygène singulet utilisée (Singlet Oxygen Sensor Green Reagent) provient de la société Molecular Probes. En présence d'oxygène singulet, cette sonde émet une intense fluorescence verte ($\lambda_{\text{exc}} / \lambda_{\text{em}} \sim 504 / 530 \text{ nm}$). Pour commencer, le contenu d'un flacon est dissout dans 33 μL de méthanol. A partir de cette solution mère à 5 mM, une solution diluée dans l'eau déionisée ultra-pure ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) à 0,5 μM est préparée juste avant de commencer les expériences. Le montage utilisé est représenté sur la Figure 30.

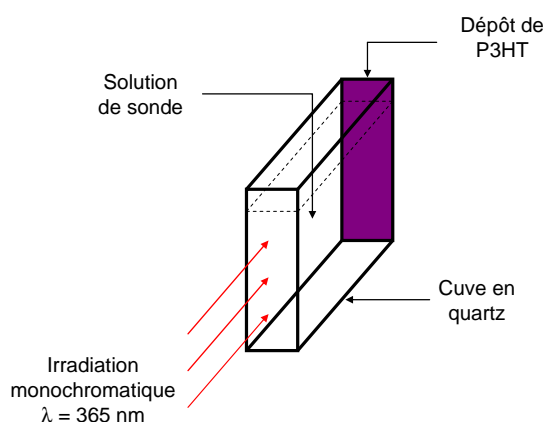


Figure 30. Schéma du montage de détection de l'oxygène singulet

Un film de P3HT déposé sur une lame de verre est immergé dans une cuve en quartz remplie d'une solution de sonde continuellement agitée. Les irradiations monochromatiques à $\lambda = 365 \text{ nm}$ ont été réalisées à l'aide d'un monochromateur Bausch and Lomb équipé d'une lampe à vapeur de mercure haute pression (Osram HBO 200W). Dans ces conditions, seul le P3HT absorbe le rayonnement émis. Le faisceau incident est parallèle et le trajet optique est de 1 cm. Le flux photonique a été mesuré par actinométrie au ferrioxalate de potassium et vaut $I_0(365 \text{ nm}) \sim 1,8 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. [155]

Après irradiation, le dépôt de P3HT est retiré de la cuve et le spectre de fluorescence de la solution est enregistré à température ambiante ($\lambda_{\text{exc}} = 504 \text{ nm}$).

IV.2. Réactivité de l'oxygène singulet vis-à-vis du P3HT

Ces expériences ont été réalisées sur des films de P3HT de 100 nm d'épaisseur déposés sur des cristaux de ZnSe dont la surface est de 1 cm^2 . L'oxygène singulet a été généré

chimiquement à l'aide de peroxyde d'hydrogène et d'hypochlorite de sodium.^[156] On dépose tout d'abord 100 μL d'une solution à 0,6 M de peroxyde d'hydrogène (60 μmol) directement sur le film. Puis, 100 μL d'une solution à 0,6 M d'hypochlorite de sodium (60 μmol , 1 équivalent) sont ajoutés goutte à goutte. Une fois la réaction terminée, c'est à dire lorsqu'on n'observe plus de dégagement gazeux, le film est abondamment rincé à l'eau distillée puis séché sous vide avant caractérisation spectroscopique (UV-visible, IR).

Sachant que la réaction entre H_2O_2 et NaOCl est quantitative^[157] on en déduit qu'environ 60 μmol d'oxygène singulet sont produites lors de cette réaction. Connaissant le volume du dépôt ($\sim 0,01 \text{ mm}^3$), la densité d'un film de P3HT ($\sim 1,1 \text{ g cm}^{-3}$)^[52] et la masse molaire d'une unité 3-hexylthiophène (3HT, 166 g mol^{-1}) on en déduit qu'il y a environ 0,066 μmol d'unités 3HT au sein du film. En conséquence, au cours de cette expérience, l'oxygène singulet est produit en très large excès par rapport au nombre d'unités 3HT.

CHAPITRE 3
COMPORTEMENT
PHOTOCHEMIE
DU POLY(3-HEXYLTHIOPHENE)

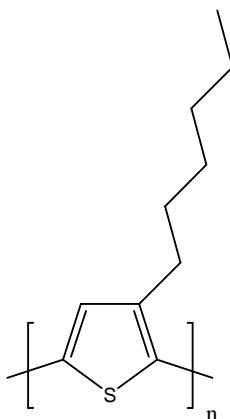
INTRODUCTION

Avant d'étudier le vieillissement de la couche active bi-composante des cellules photovoltaïques organiques, il est indispensable de connaître précisément le comportement photochimique du polymère conjugué seul.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude de la dégradation photochimique du poly(3-hexylthiophène) (P3HT, cf. formule ci-dessous), en présence ou non d'oxygène. L'un des principaux objectifs de cette partie est de déterminer le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de cette dégradation, afin d'identifier le ou les éventuels points faibles de la structure du polymère. Le vieillissement thermique du P3HT sera aussi étudié, de manière à dissocier les effets de la lumière et de la température.

Un parallèle avec les résultats d'une précédente étude portant sur le MDMO-PPV sera ensuite établi. ^[12] Enfin, les données obtenues en conditions de vieillissement artificiel accéléré seront comparées à celles collectées en vieillissement naturel, afin d'estimer la durée de vie du P3HT en conditions d'usage.

Remarque : sauf mention contraire, les expériences de vieillissement photochimique présentées dans ce chapitre ont toutes été réalisées dans une enceinte SEPAP 12-24 à une température de 60°C, et le P3HT utilisé est de type Rieke « E ».



Structure chimique du P3HT

I. COMPORTEMENT PHOTOCIMIQUE EN PRESENCE D'OXYGENE

I.1. Suivi de la photo-oxydation

I.1.1. Analyse UV-visible

Avant irradiation, le spectre d'absorption UV-visible du P3HT présente une large bande caractéristique de la délocalisation des électrons π (Figure 31). Ce spectre, dont le maximum se situe autour de 520 nm, présente aussi deux épaulements à 550 et 600 nm. Ces épaulements proviennent de l'existence de domaines de P3HT très organisés, et leur intensité varie donc avec le degré d'organisation des chaînes de polymère. ^[158]

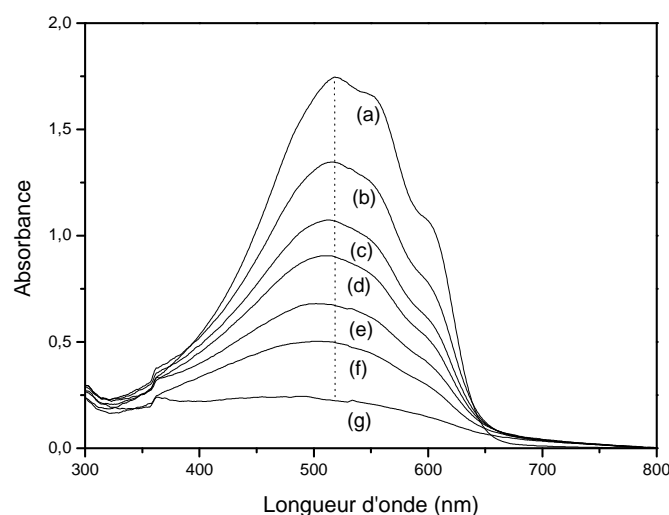


Figure 31. Evolution du spectre d'absorption UV-visible du P3HT au cours de la photo-oxydation à $\lambda > 295$ nm et $T = 60^{\circ}\text{C}$ (a) 0 h ; (b) 15 h ; (c) 30 h ; (d) 40 h ; (e) 50 h ; (f) 60 h ; (g) 80 h

Au fur et à mesure de l'irradiation sous air, une diminution de l'absorbance et un décalage de la position du maximum vers les faibles longueurs d'onde sont observés (Figure 31). Ceci indique une réduction de la longueur de conjugaison du chromophore qui se traduit par une décoloration de l'échantillon. La photo-oxydation affecte également l'organisation des chaînes au sein des domaines cristallins, puisque les épaulements à 550 et 600 nm disparaissent très rapidement.

I.1.2. Analyse IR

L'irradiation du P3HT en présence d'oxygène conduit également à de très importants changements structuraux. L'analyse de ces modifications nécessite au préalable l'identification

des bandes d'absorption du P3HT (Figure 32). L'attribution de ces bandes est donnée dans le Tableau 7. [159,160]

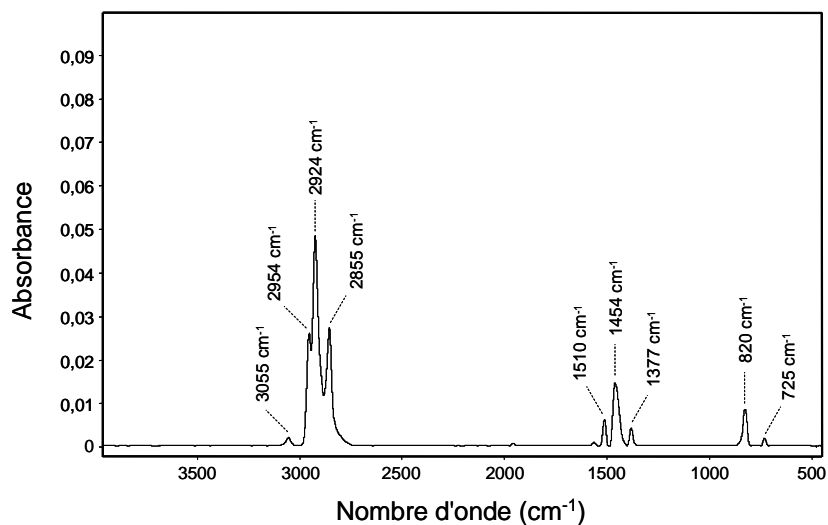


Figure 32. Spectre IR du P3HT avant vieillissement

ν (cm ⁻¹)	Attribution
3055	ν =C-H
2954	ν_a CH ₃
2924	ν_a CH ₂
2855	ν_s CH ₂
1510	ν_a C=C
	ν_s C=C
1454	δ CH ₂
	δ_a CH ₃
1377	δ_s CH ₃
820	δ =C-H
725	δ (CH ₂) _n n > 3

Tableau 7. Attribution des bandes de vibration IR du P3HT

ν : élongation ; δ : déformation ; ν_s : vibration symétrique ; ν_a : vibration anti-symétrique

On constate que la photo-oxydation provoque une rapide disparition des différentes fonctions chimiques du P3HT (Figure 33). Plus précisément, l'intensité des bandes caractéristiques du noyau thiophénique et de la chaîne alkyle diminue progressivement tout au long de l'irradiation. Parallèlement, de nouvelles bandes apparaissent dans le domaine des carbonyles (1800 – 1600

cm^{-1}), des hydroxyles ($3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) et dans la région de « l’empreinte digitale » ($1500 - 500 \text{ cm}^{-1}$).

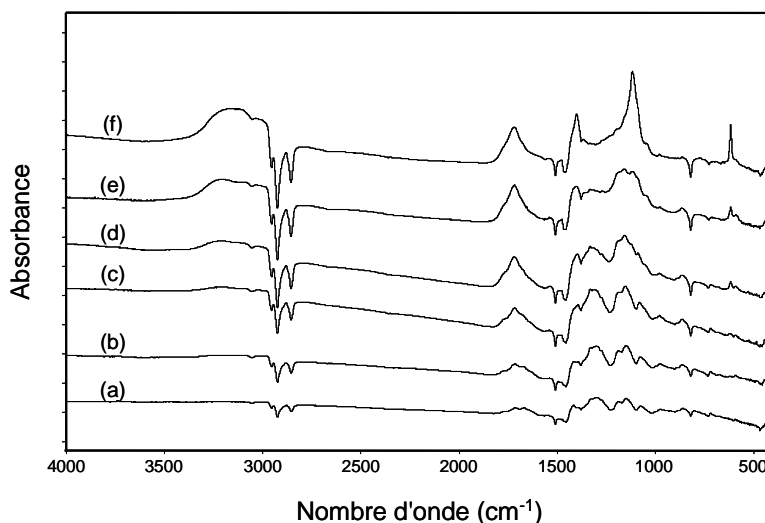


Figure 33. Evolution du spectre IR du P3HT au cours de la photo-oxydation
Soustraction entre le spectre de l'échantillon irradié et le spectre initial
(a) 20 h ; (b) 40 h ; (c) 60 h ; (d) 80 h ; (e) 100 h ; (f) 120 h

Dans la zone des carbonyles, on observe le développement d'un massif contenant au moins quatre signaux dont les maximums se situent respectivement vers 1775 , 1715 , 1675 et 1620 cm^{-1} (Figure 34). On constate que la bande à 1715 cm^{-1} s'élargit progressivement, alors que les bandes à 1675 et 1620 cm^{-1} disparaissent peu à peu. Ces dernières sont donc caractéristiques de produits instables photochimiquement.

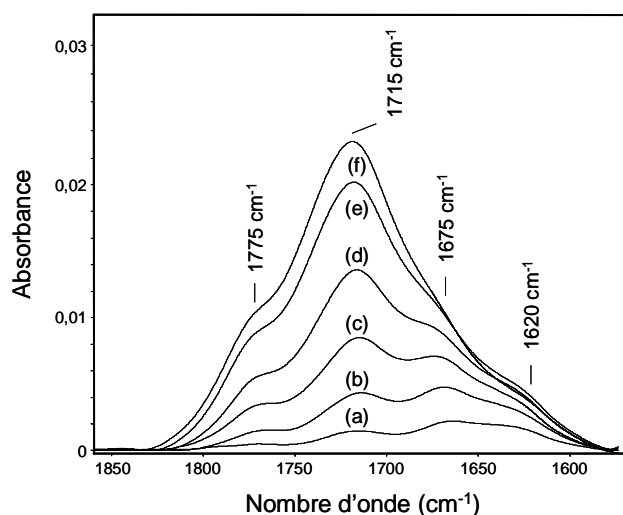


Figure 34. Evolution du spectre IR du P3HT au cours de la photo-oxydation dans la zone des dérivés carbonylés. Soustraction entre le spectre de l'échantillon irradié et le spectre initial
(a) 5 h ; (b) 20 h ; (c) 40 h ; (d) 60 h ; (e) 80 h ; (f) 100 h

Au-delà de 3000 cm^{-1} , deux maximums de faible intensité sont tout d'abord détectés vers 3460 et 3240 cm^{-1} (Figure 35). Puis, un massif très intense apparaît avec deux nouveaux maximums vers 3180 et 3115 cm^{-1} (Figure 35). Ces valeurs sont nettement inférieures à celles correspondant aux groupements -OH habituellement formés lors de la photo-oxydation des polymères, et attribuées à des acides carboxyliques, des alcools ou des hydroperoxydes. ^[118] Il semble donc probable que ces signaux ne correspondent à aucune de ces trois fonctions chimiques.

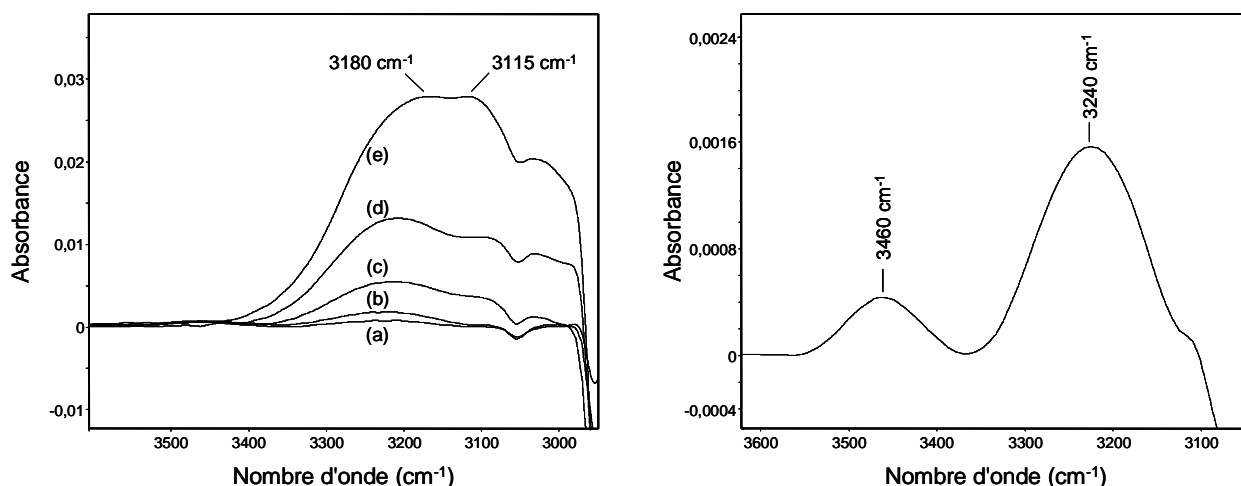


Figure 35. Evolution du spectre IR du P3HT au cours de la photo-oxydation dans la zone $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$. Soustraction entre le spectre de l'échantillon irradié et le spectre initial
Gauche : (a) 40 h ; (b) 60 h ; (c) 80 h ; (d) 100 h ; (e) 150 h
Droite : zoom sur le spectre de différence à 60 h

Dans la région de « l'empreinte digitale », de nombreuses bandes apparaissent dès les premières heures de vieillissement (Figure 36). En fait, parmi ces bandes, certaines disparaissent lorsque l'échantillon est déshydraté à l'étuve (60°C) avant acquisition du spectre IR (Tableau 8). Un phénomène similaire a déjà été rapporté dans le cas de la photo-dégradation des polysulfones. ^[146] Ce comportement avait été attribué à la présence de dérivés soufrés très hygroscopiques. Par la suite, l'effet de la déshydratation sera systématiquement étudié afin que les bandes des produits d'oxydation formés ne soient pas masquées par des bandes dues à l'eau adsorbée. On peut aussi noter que la bande à 1454 cm^{-1} s'élargit progressivement du côté des faibles nombres d'onde, et qu'un point isobestique est présent à 1450 cm^{-1} . Sachant que la bande à 1454 cm^{-1} provient en partie de l'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ du noyau thiophénique, ces modifications indiquent probablement des changements de substitution du cycle.

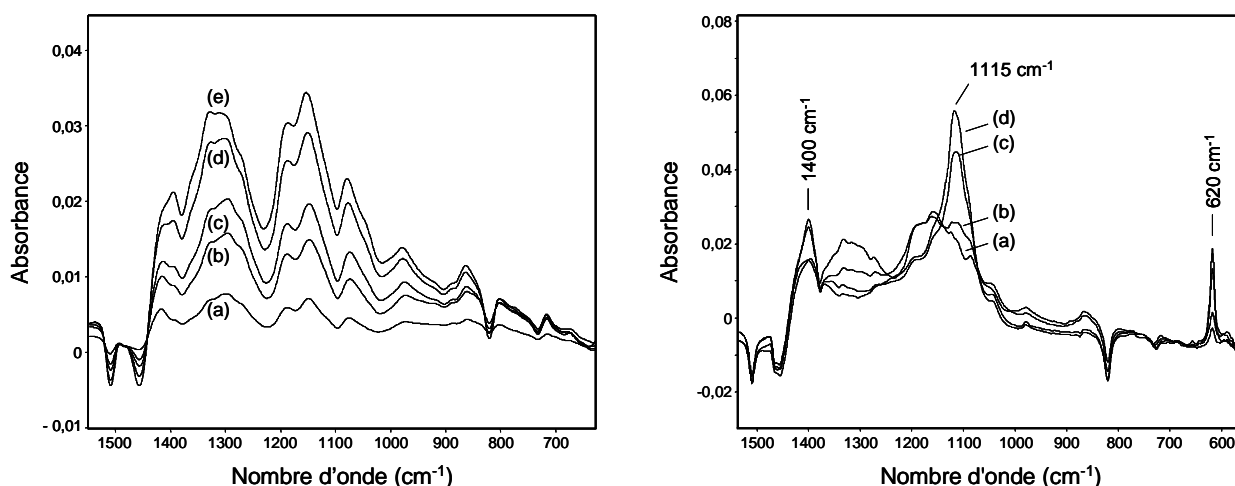


Figure 36. Evolution du spectre IR du P3HT au cours de la photo-oxydation dans la zone de « l’empreinte digitale ». Soustraction entre le spectre de l’échantillon irradié et le spectre initial

Gauche : (a) 5 h ; (b) 20 h ; (c) 30 h ; (d) 50 h ; (e) 60 h

Droite : (a) 80 h ; (b) 100 h ; (c) 110 h ; (d) 120 h

ν (cm ⁻¹)	Effet de la déshydratation
1414	–
1390	–
1335	+
1315	–
1290	–
1270	+
1190	+
1155	–
1115	+
1080	–
1050	+

Tableau 8. Effet de la déshydratation sur les bandes IR formées au cours de la photo-oxydation dans la région de « l’empreinte digitale »
(+) bandes qui restent ; (–) bandes qui disparaissent après déshydratation

Lorsque l’irradiation est prolongée au-delà de 90 heures, les bandes formées durant les premières heures du vieillissement disparaissent, tandis que trois nouvelles bandes apparaissent autour de 1400, 1115 et 620 cm⁻¹ (Figure 36). La bande à 1400 cm⁻¹ disparaît totalement après déshydratation de l’échantillon, contrairement aux deux autres qui ne sont pas affectées. Il est

ainsi possible de conclure que le signal à 1400 cm^{-1} d'une part, et ceux à 1115 et 620 cm^{-1} d'autre part, proviennent de produits d'oxydation différents.

I.1.3. Analyse cinétique

Les variations en fonction du temps d'irradiation de l'intensité de différentes bandes IR caractéristiques du polymère ou des produits formés sont tracées sur la Figure 37. L'évolution de l'absorbance à 520 nm est également montrée. Afin de faciliter les comparaisons, les données ont été normalisées.

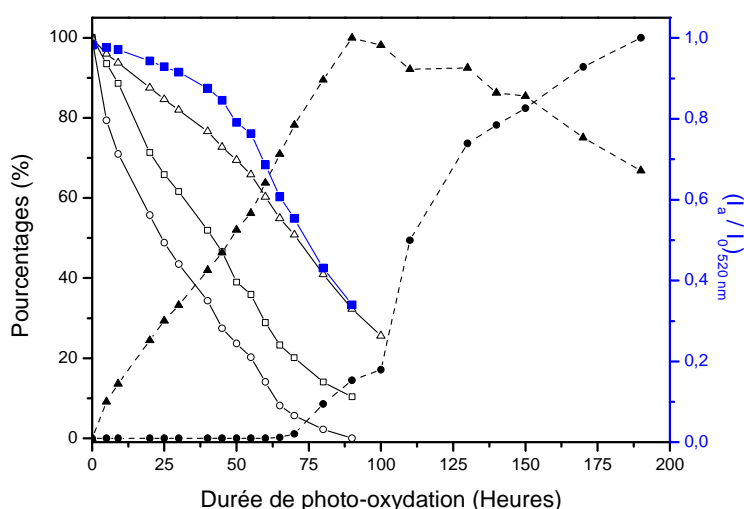


Figure 37. Cinétiques de photo-oxydation du P3HT à $\lambda > 295\text{ nm}$ et $T = 60^\circ\text{C}$

(□) absorbance à 520 nm ; (○) cycles thiophéniques (1510 cm^{-1}) ; (△) alkyles ($3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$)
(▲) composés carbonylés ($1800 - 1600\text{ cm}^{-1}$) ; (●) bande à 620 cm^{-1} ; (■) I_a / I_0 à 520 nm

Sur ce graphique on peut alors distinguer deux phases, le passage de l'une à l'autre correspondant au moment où l'absorbance à 520 nm devient nulle, soit environ 90 heures d'irradiation.

Durant la première phase, l'intensité des signaux caractéristiques des chaînes alkyles et des noyaux thiophéniques diminue, alors que celle du massif des carbonyles augmente. Qui plus est, l'évolution de l'absorbance à 520 nm est assez bien corrélée à celle des cycles thiophéniques. Ceci semble logique puisque la dégradation des noyaux aromatiques entraîne une déconjugaison du système, et donc une perte d'absorbance dans le visible.

Dès le début de la seconde phase, la bande à 620 cm^{-1} se développe rapidement tandis que l'intensité relative aux carbonyles décroît. L'évolution de la bande à 1115 cm^{-1} (non représentée) est identique à celle de la bande à 620 cm^{-1} . Ces résultats suggèrent que les bandes à 620 et 1115 cm^{-1} pourraient correspondre à un composé B, formé par voie photochimique à partir d'un produit de dégradation primaire A. La cinétique de formation du produit B pourrait alors

s'expliquer par un effet filtre dû à l'absorption du P3HT. Au cours de la première phase, l'absorption résiduelle du polymère empêche le produit A d'absorber (I_a / I_0 élevée), et le produit B n'est donc pas formé. A mesure que le polymère se décolore, I_a / I_0 diminue, le produit A peut alors absorber, générant ainsi le produit B. Ceci expliquerait la croissance soudaine des bandes à 1115 et 620 cm^{-1} observée sur la Figure 37.

I.2. Comparaison avec le vieillissement thermique

Les données présentées dans ce paragraphe correspondent à des vieillissements thermiques réalisés à 60 et 100°C. Pour ces expériences, les spectres IR sont enregistrés dès que l'échantillon est sorti de l'étuve. Compte tenu des durées de vieillissements mises en jeu (plusieurs centaines d'heures au minimum), les échantillons sont ainsi déjà déshydratés. Dans ce cas, le problème des bandes provenant de l'eau adsorbée ne se pose donc pas.

I.2.1. Analyse UV-visible

Comme dans le cas de la photo-oxydation, la thermo-oxydation du P3HT (à 60 ou 100°C) entraîne une diminution progressive de l'absorbance UV-visible (Figure 38).

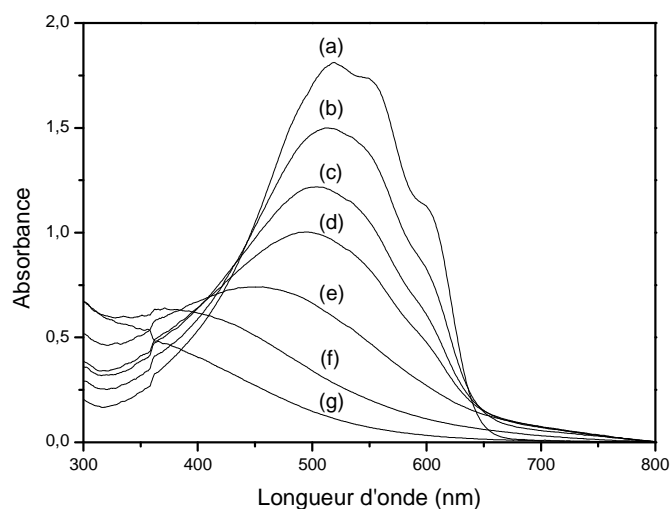


Figure 38. Evolution du spectre d'absorption UV-visible du P3HT au cours de la thermo-oxydation à T = 100°C (a) 0 h ; (b) 300 h ; (c) 600 h ; (d) 900 h ; (e) 4500 h ; (f) 9000 h ; (g) 15000 h

Cette diminution s'accompagne là encore d'un décalage de la position du maximum vers les faibles longueurs d'onde, et de la disparition des épaulements à grandes longueurs d'onde. La thermo-oxydation conduit donc elle aussi à la déconjugaison du P3HT. Toutefois, la vitesse de dégradation est nettement plus faible en thermo-oxydation qu'en photo-oxydation, et ce même lorsque la température est de 100°C (Figure 39). En effet, 3000 heures (respectivement 1000

heures) de thermo-oxydation à 60°C (respectivement 100°C) sont nécessaires pour entraîner une perte d'absorbance de 50%. Dans le cas de la photo-oxydation, une perte identique était constatée après seulement 40 heures d'irradiation en enceinte.

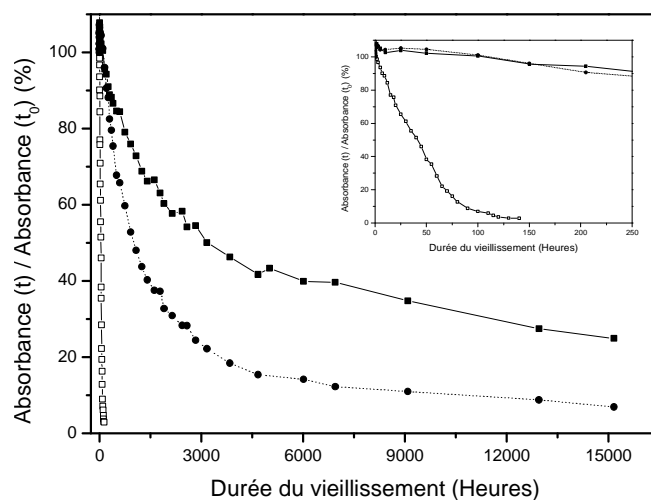


Figure 39. Evolution de l'absorbance à 520 nm dans différentes conditions de vieillissement
 (□) photo-oxydation ; (●) thermo-oxydation à 100°C ; (■) thermo-oxydation à 60°C

I.2.2. Analyse IR

De la même manière qu'en photo-oxydation, le P3HT subit d'importants changements structuraux au cours du vieillissement thermique. Une diminution de l'intensité des signaux caractéristiques du noyau thiophénique et de la chaîne alkyle est observée. En parallèle, de nouveaux produits sont formés puisque de nouvelles bandes apparaissent sur le spectre IR des échantillons thermo-oxydés. Il faut noter que la température à laquelle est réalisée le vieillissement n'influence pas la nature des produits formés, car les mêmes bandes apparaissent à 60 et 100°C. En revanche, la température modifie la vitesse d'apparition des produits ainsi que leurs proportions respectives.

Dans le domaine des carbonyles ($1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), toutes les bandes observées en photo-oxydation le sont également en thermo-oxydation (Figure 40). Les dérivés carbonylés formés au cours des deux types de vieillissement sont donc identiques. Cependant, les produits détectés à 1675 et 1620 cm^{-1} s'accumulent en thermo-oxydation (Figure 41), ce qui n'est pas le cas en photo-oxydation (Figure 34). Ceci signifie que ces produits sont stables thermiquement, alors qu'ils sont instables photochimiquement.

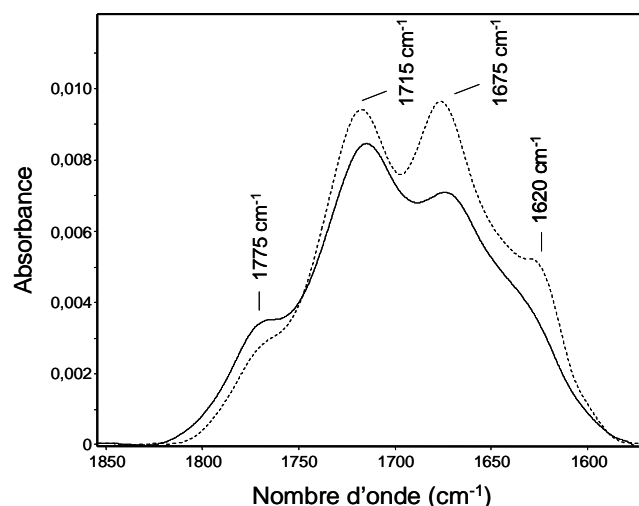


Figure 40. Comparaison des spectres IR dans le domaine des carbonyles après photo- et thermo-oxydation, pour une même perte d'absorbance à 520 nm (~ 50%)
(—) 40 h de photo-oxydation ; (- - -) 3000 h de thermo-oxydation à 60°C

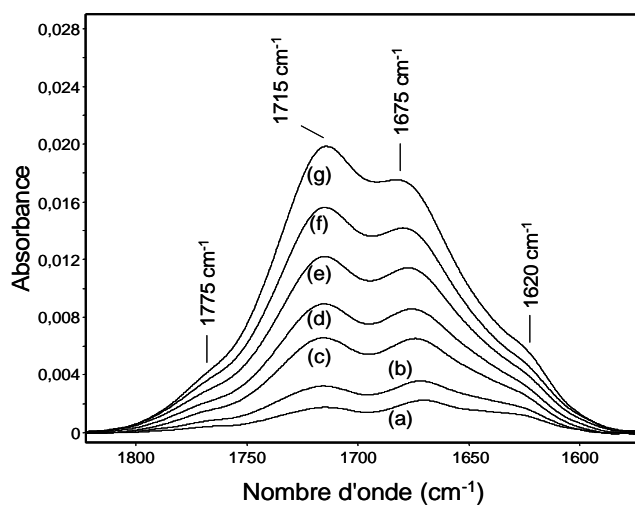


Figure 41. Evolution du spectre IR du P3HT au cours de la thermo-oxydation à $T = 60^{\circ}\text{C}$ dans la zone des dérivés carbonylés. Soustraction entre le spectre de l'échantillon irradié et le spectre initial
(a) 300 h ; (b) 600 h ; (c) 1400 h ; (d) 1900 h ; (e) 3200 h ; (f) 6000 h ; (g) 15000 h

Dans la région des hydroxyles ($3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), deux bandes apparaissent vers 3460 et 3240 cm^{-1} , comme dans le cas de la photo-oxydation (Figure 42). Mais, aucun signal intense ne se développe par la suite, et ce même après plusieurs milliers d'heures de vieillissement.

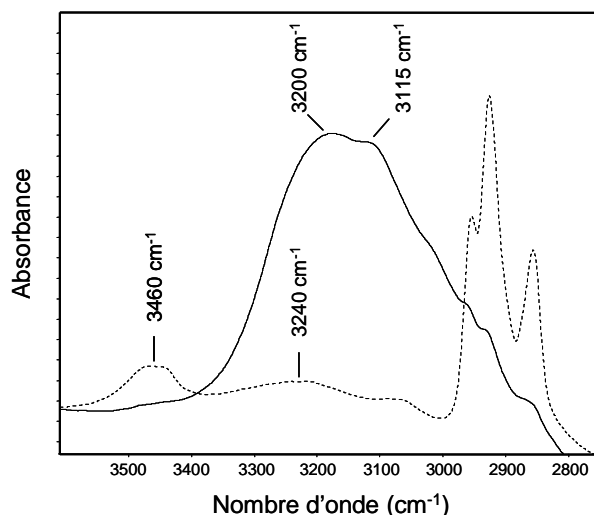
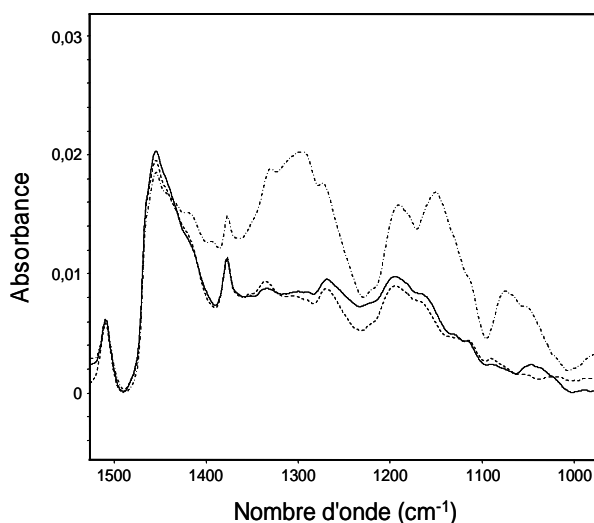


Figure 42. Comparaison des spectres IR dans le domaine des hydroxyles après photo- et thermo- oxydation (—) 150 h de photo-oxydation ; (---) 15000 h de thermo-oxydation à 60°C

Enfin, les changements observés dans la région de « l’empreinte digitale » semblent à première vue très différents de ceux précédemment enregistrés en photo-oxydation (Figure 43).



**Figure 43. Comparaison des spectres IR dans le domaine de « l’empreinte digitale » après photo- et thermo-oxydation, pour une même perte d’absorbance à 520 nm (~ 50%)
(- • -) 40 h de photo-oxydation avant déshydratation ; (—) 40 h de photo-oxydation après déshydratation ; (---) 3000 h de thermo-oxydation à 60°C**

Il convient toutefois de rappeler que le degré d’hydratation de l’échantillon influence fortement le spectre IR dans cette région. Les spectres des échantillons thermo-oxydés doivent donc être comparés aux spectres des échantillons photo-oxydés déshydratés. Les spectres obtenus sont

alors très similaires (Figure 43), ce qui indique que la photo- et la thermo-oxydation conduisent à des modifications identiques. Lorsque le vieillissement thermique est prolongé sur plusieurs milliers d'heures, de nouvelles bandes apparaissent aux alentours de 1115 et 620 cm^{-1} . Le ou les produits correspondants peuvent donc également être formés par voie thermique, et non pas uniquement par voie photochimique. Toutefois, l'apparition de ces bandes est beaucoup plus rapide lors d'un vieillissement photochimique. Ceci ne remet donc pas en cause les hypothèses émises au paragraphe I.1.3 concernant l'effet filtre. Enfin, contrairement à la photo-oxydation, aucun signal ne se développe vers 1400 cm^{-1} . Sachant que cette bande disparaît du spectre IR lorsque l'échantillon photo-oxydé est déshydraté, il paraît logique qu'elle ne soit pas détectée sur le spectre des échantillons thermo-oxydés.

I.2.3. Analyse cinétique

La Figure 44 présente l'évolution au cours de la thermo-oxydation à 100°C de différents signaux IR ainsi que de l'absorbance à 520 nm . Les bandes choisies sont les mêmes que pour la photo-oxydation (Figure 37), et les intensités ont aussi été normalisées. Comme dans le cas du vieillissement photochimique, l'absorbance à 520 nm décroît progressivement, l'intensité des signaux relatifs aux alkyles et aux cycles thiophéniques diminue, alors que celle des bandes correspondant aux fonctions carbonyles augmente.

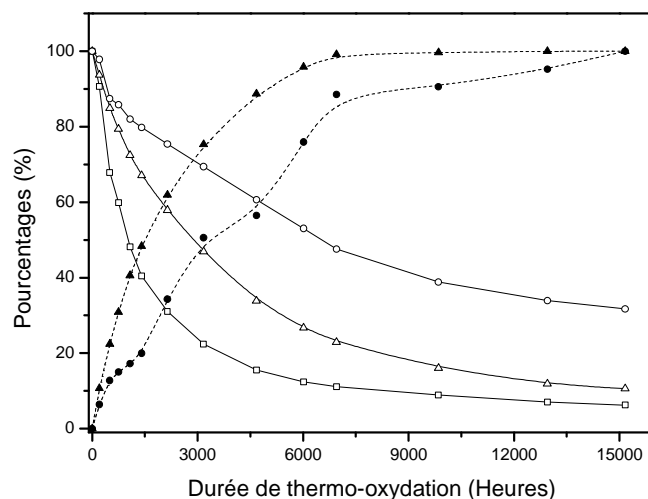


Figure 44. Cinétiques de thermo-oxydation du P3HT à 100°C

(□) absorbance à 520 nm ; (○) cycles thiophéniques (1510 cm^{-1}) ; (Δ) alkyles ($3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$) ;
(▲) composés carbonylés ($1800 - 1600\text{ cm}^{-1}$) ; (●) bande à 620 cm^{-1}

En revanche, deux différences majeures peuvent être relevées entre la photo- et la thermo-oxydation :

- les dérivés carbonylés s'accumulent tout au long du vieillissement thermique ;
- la thermo-oxydation ne comporte qu'une seule phase, puisque la bande à 620 cm^{-1} apparaît en même temps que les dérivés carbonylés.

Cette seconde remarque semble appuyer le fait que la cinétique en deux phases de la photo-oxydation soit due à un effet filtre (cf. paragraphe I.1.3).

I.3. Identification des produits formés

I.3.1. Cas des dérivés carbonylés

La combinaison des analyses par spectroscopie IR et des traitements physico-chimiques a été largement développée au cours des deux dernières décennies, et s'avère particulièrement efficace dans le cas de l'identification des dérivés carbonylés formés au cours du vieillissement des polymères. ^[118,147,154,161,162]

Ainsi, la présence d'acides carboxyliques au sein d'un échantillon oxydé peut être révélée par un traitement SF_4 . ^[154] La Figure 45 présente les spectres IR d'un échantillon de P3HT photo-oxydé avant et après traitement SF_4 . La soustraction des deux spectres est également montrée. On observe ainsi que le traitement SF_4 entraîne :

- une augmentation de l'absorption à 1840 et 1790 cm^{-1} ;
- une diminution de l'absorption à 1710 et 1670 cm^{-1} .

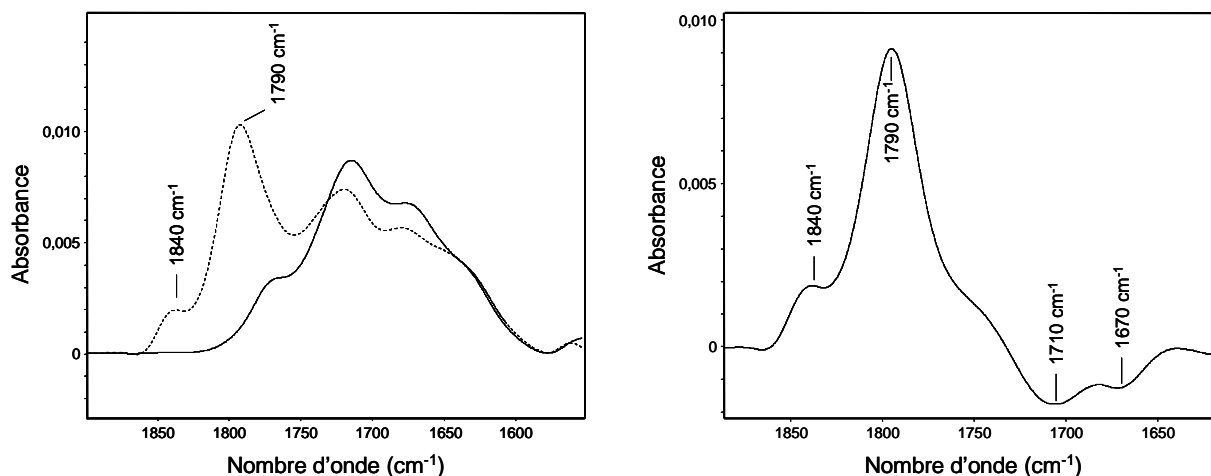


Figure 45. Traitement SF_4 d'un échantillon de P3HT photo-oxydé 35 h

Gauche : spectres IR dans la région des carbonyles (—) avant et (- - -) après traitement SF_4

Droite : spectre de différence = après - avant

D'après la valeur de la fréquence, la bande située vers 1840 cm^{-1} peut être attribuée à des fluorures d'acyles formés par dérivation d'acides carboxyliques saturés (bande d'absorption vers 1710 cm^{-1}).^[163] Puisque son intensité diminue après le traitement, la bande à 1670 cm^{-1} provient également d'acides carboxyliques. La position de cette bande indique qu'il s'agit très certainement d'acides carboxyliques situés sur le cycle thiophénique. Dans ce cas, suite au traitement, on pourrait s'attendre à observer une bande vers 1810 cm^{-1} , caractéristique de fluorures d'acyles aromatiques. Cependant, cette bande n'apparaît pas, puisque parallèlement SF_4 sature les doubles liaisons du cycle thiophénique. La Figure 46 montre en effet que le traitement SF_4 d'un échantillon de P3HT non vieilli entraîne la disparition des vibrations caractéristiques du noyau aromatique. La dérivation des acides carboxyliques insaturés conduit donc à la formation de fluorures d'acyles saturés. En ce qui concerne le maximum détecté vers 1790 cm^{-1} , il est couramment observé après le traitement SF_4 de polymères aromatiques photo-oxydés, mais aucune attribution n'a été proposée.^[154]

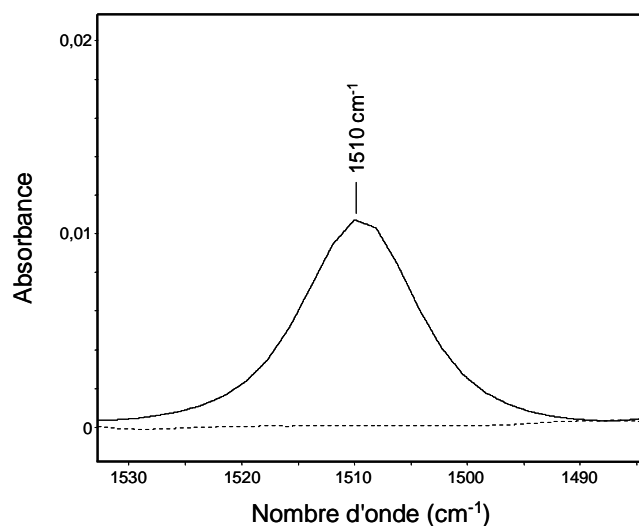


Figure 46. Traitement SF_4 d'un échantillon de P3HT non vieilli
Spectres IR (—) avant et (---) après traitement SF_4 dans la zone de la vibration $\nu_{\text{C}=\text{C}}$

A la suite du traitement SF_4 , plusieurs bandes sont toujours visibles dans le domaine des carbonyles vers 1775 , 1715 , 1675 et 1620 cm^{-1} (Figure 45). Ces signaux résiduels proviennent de composés carbonylés ne réagissant pas avec SF_4 , tels que les aldéhydes, les cétones, les esters ou les anhydrides. Les esters et les anhydrides peuvent être mis en évidence par un traitement NH_3 .^[164] La Figure 47 présente les spectres IR d'un échantillon de P3HT photo-oxydé avant et après traitement NH_3 , ainsi que la soustraction des deux spectres. On observe premièrement une diminution des bandes situées à 1775 et 1725 cm^{-1} , bandes pouvant provenir de fonctions de type

anhydride d'acide. En parallèle, on remarque l'apparition de signaux caractéristiques des fonctions amides primaires à 3215 ($\nu_{\text{N-H}}$) et 1660 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$).^[163] La formation de ces groupements amides résulte donc probablement de la réaction des fonctions anhydrides avec l'ammoniac.

La présence d'acides carboxyliques dans l'échantillon photo-oxydé est également confirmée par la formation de carboxylates d'ammonium après réaction avec NH_3 . Ces carboxylates sont mis en évidence par les bandes apparaissant vers 1560 (ν_{CO_2} anti-symétrique) et 1475 cm^{-1} (ν_{CO_2} symétrique).^[163] En théorie, deux minimums correspondant à la disparition des groupements acides devraient être présents sur le spectre de différence vers 1710 et 1670 cm^{-1} , mais aucun n'est visible. Ceci provient du fait que le premier est masqué par la diminution de la bande à 1725 cm^{-1} , alors que la vibration $\nu_{\text{C=O}}$ des fonctions amides se superpose au second.

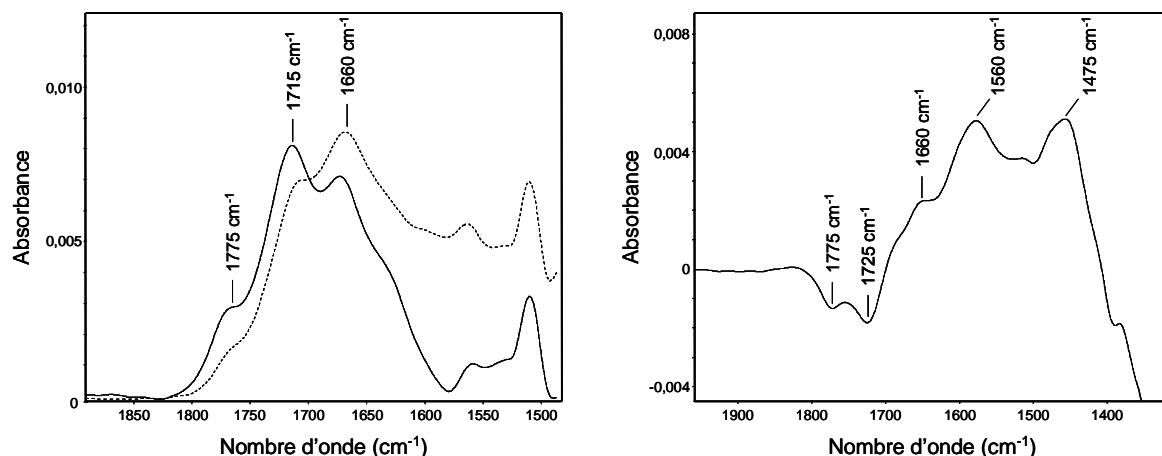


Figure 47. Traitement NH_3 d'un échantillon de P3HT photo-oxydé 50 h

Gauche : spectres IR dans la région des carbonyles (—) avant et (- - -) après traitement NH_3

Droite : spectre de différence = après - avant

Le traitement NH_3 ne permet pas d'identifier les bandes situées autour de 1715, 1675 et 1620 cm^{-1} . Afin de caractériser les produits correspondant à ces bandes, un échantillon photo-oxydé a été soumis à deux traitements « physiques » successifs. Après 35 heures de photo-vieillessement en présence d'oxygène, l'échantillon a été inséré dans un tube scellé sous vide secondaire et traité successivement thermiquement (100°C) puis photochimiquement (Figure 48). La thermolyse, provoque une décroissance de l'ensemble du massif des dérivés carbonylés. Cette perte d'absorbance est attribuée à la migration hors de l'échantillon de composés de bas poids moléculaire formés lors de la photo-oxydation du P3HT. Lorsque la thermolyse n'entraîne plus de modifications du spectre IR, l'échantillon est soumis à une photolyse. On remarque alors une

nouvelle diminution globale de l'intensité du massif carbonylé, et notamment celle de la bande située à 1675 cm^{-1} . Il faut rappeler que cette bande est caractéristique d'un produit thermiquement stable (Figure 41), mais qui ne s'accumule pas en photo-oxydation (Figure 34). Compte tenu de sa fréquence de vibration, il paraît donc très probable que cette bande correspond à une cétone située en α du cycle thiophénique. Au cours de l'irradiation, cette cétone peut être impliquée dans un processus photochimique de Norrish type I (cf. chapitre 2, paragraphe III.2.2.2) qui conduit à sa disparition.^[165] Suivant les conditions opératoires, la réaction de Norrish type I entraîne :

- la formation de radicaux et un dégagement de CO en absence d'oxygène (photolyse) ;
- la formation d'acides carboxyliques en présence d'oxygène (photo-oxydation).

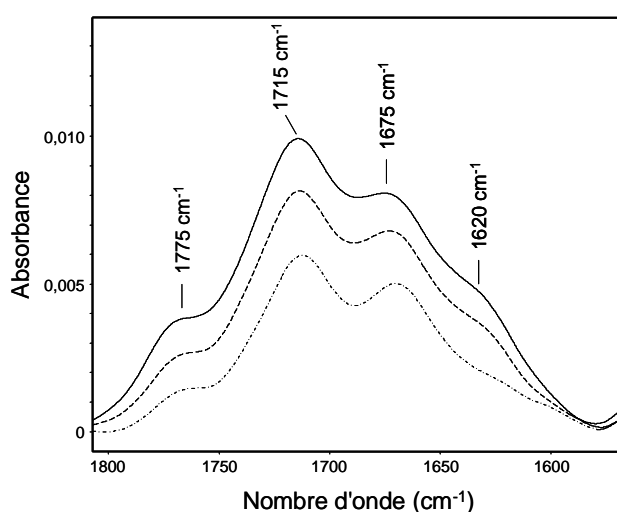


Figure 48. Thermolyse et photolyse d'un échantillon de P3HT photo-oxydé 35 h

Spectres IR dans la zone des dérivés carbonylés

(-) avant traitement ; (---) après thermolyse ; (- • -) après thermolyse et photolyse

Cette réaction est possible car les cétones absorbent dans le proche UV ($\lambda < 340\text{ nm}$). Pour confirmer ce comportement, nous avons irradié un échantillon de P3HT en présence d'oxygène à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm où les cétones n'absorbent pas : la bande à 1675 cm^{-1} croît alors tout au long de l'irradiation (Figure 49). Dans ces conditions d'irradiation, la réaction de Norrish type I ne peut pas avoir lieu, les cétones ne sont pas transformées en acides carboxyliques et elles s'accumulent au sein de la matrice.

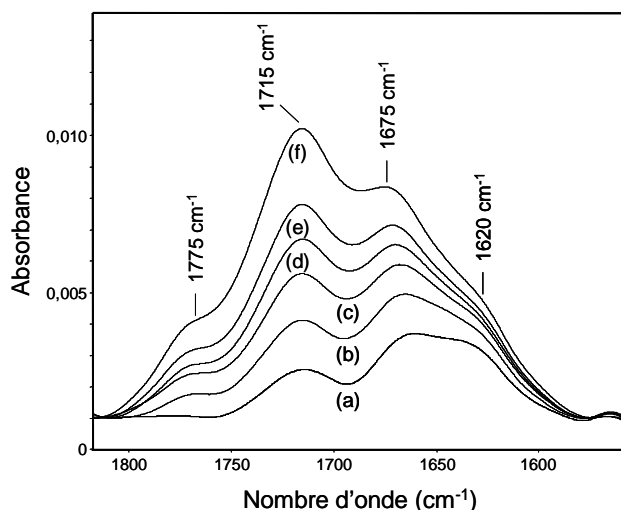


Figure 49. Evolution du spectre IR du P3HT au cours de la photo-oxydation à $\lambda > 400$ nm dans la zone des carbonyles. Soustraction entre le spectre de l'échantillon irradié et le spectre initial (a) 30 h ; (b) 50 h ; (c) 60 h ; (d) 70 h ; (e) 80 h ; (f) 100 h

On remarque aussi que la photolyse provoque une diminution de l'absorbance à 1715 cm^{-1} (Figure 48). D'après la littérature, cette bande pourrait être issue d'une cétone aliphatique.^[163] Pour ce qui est de la baisse de l'absorbance à 1775 cm^{-1} , nous avons préalablement attribué cette bande à un anhydride d'acide. *Penn et al.* ont observé que ces espèces se décomposaient sous irradiation, notamment par rupture de la liaison C-O.^[166] Il n'est donc pas surprenant de les voir disparaître au cours de la photolyse.

Enfin, concernant le signal à 1620 cm^{-1} , il est caractéristique d'un produit instable photochimiquement à $\lambda < 400\text{ nm}$ (Figure 34 et Figure 49), mais stable thermiquement (Figure 41). D'après sa position, il pourrait s'agir soit d'un composé carbonylé de type thioester soit d'un alcène. L'irradiation du P3HT sous oxygène $^{18}\text{O}_2$ permettrait de lever cette ambiguïté.^[167] Du fait de la masse plus importante de l'atome ^{18}O , les produits carbonylés formés avec cet isotope ont des fréquences de vibration significativement plus faibles que ceux formés avec l'atome ^{16}O ($\Delta\nu \sim 30\text{ cm}^{-1}$). Donc, si la position de la bande à 1620 cm^{-1} change avec la nature de l'isotope d'oxygène, on peut en conclure qu'il s'agit d'un dérivé carbonylé. Si cette bande apparaît à la même fréquence sous $^{18}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}_2$, il s'agit alors d'un alcène.

I.3.2. Cas des dérivés soufrés

En raison des différents degrés d'oxydation que peut prendre l'atome de soufre, de très nombreuses espèces chimiques sont susceptibles d'être produites lors de l'oxydation des dérivés

soufrés. ^[168,169] La structure chimique des principaux types de composés généralement formés est représentée sur la Figure 50.

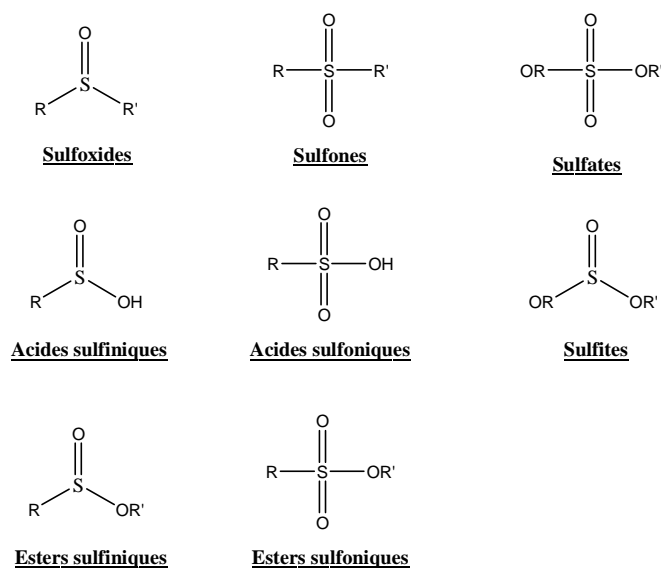


Figure 50. Structure chimique des principaux dérivés formés lors de l'oxydation de composés soufrés

1.3.2.1 Identification par spectroscopie IR et traitements de dérivation

Afin d'identifier les produits d'oxydation soufrés formés lors de la photo-oxydation du P3HT, nous avons tout d'abord procédé de la même manière que pour les dérivés carbonylés en couplant données IR et traitements de dérivation chimique.

Comme nous l'avons précédemment notée, la présence de dérivés soufrés oxydés se traduit par une sensibilité importante des spectres IR vis-à-vis du taux d'hydratation de l'échantillon dans la zone de « l'empreinte digitale » (Tableau 8). Dans la suite de ce paragraphe, tous les résultats qui seront présentés correspondent à des spectres IR enregistrés après déshydratation de l'échantillon photo-oxydé.

D'après le Tableau 8 et la Figure 36, on peut tout d'abord relever la présence d'une bande de très faible intensité vers 1050 cm^{-1} qui se situe dans le domaine de vibration des sulfoxides ($1070 - 1035 \text{ cm}^{-1}$). ^[170] De même, deux bandes apparaissent vers 1335 et 1190 cm^{-1} . Elles pourraient correspondre respectivement aux vibrations anti-symétrique et symétrique de fonctions sulfones. ^[170] Or, ces trois bandes possèdent des coefficients d'extinction élevés. ^[170] S'il s'agit bien de sulfoxides et de sulfones, la faible intensité des bandes détectées indiquerait donc que ces produits ne se forment qu'en faibles concentrations lors de la photo-oxydation du P3HT. Qui plus est, ces bandes disparaissent après environ 90 heures de vieillissement. De nouvelles bandes apparaissent vers 1115 et 620 cm^{-1} et leur intensité augmente régulièrement tout au long de

l'irradiation (Figure 33 et Figure 36). D'après les données de la littérature, ces bandes pourraient correspondre à des acides et / ou des esters sulfiniques ($\nu_{S=O} \sim 1140 - 990 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{S-O} \sim 700 - 600 \text{ cm}^{-1}$).^[170] Par traitements de dérivation, il est possible d'identifier ces produits. En effet, les acides et les esters sulfiniques réagissent avec SF_4 pour donner des fluorures de sulfinyles. La Figure 51 présente les spectres IR d'un échantillon de P3HT photo-oxydé avant et après traitement SF_4 . On observe ainsi que la bande d'absorption à 1115 cm^{-1} disparaît après traitement, alors qu'un signal très intense apparaît vers 1270 cm^{-1} . Ce dernier est caractéristique de fluorures de sulfinyles qui seraient formés par dérivation des acides et / ou des esters sulfiniques correspondants.^[170] On note également l'apparition d'une bande vers 725 cm^{-1} située dans le domaine de vibration des liaisons S-F. La présence de cette bande confirme la formation de fluorures de sulfinyles.

Afin de distinguer les acides sulfiniques des esters, nous avons ensuite procédé à un traitement NH_3 . En effet, seuls les acides réagissent avec NH_3 , conduisant à la formation de sulfinates d'ammonium.^[146] Dans le cas présent, aucune évolution n'a été constatée au niveau des bandes à 1115 et 620 cm^{-1} après traitement à l'ammoniac. Ceci indique donc que ces signaux proviennent de dérivés de type ester sulfinique.

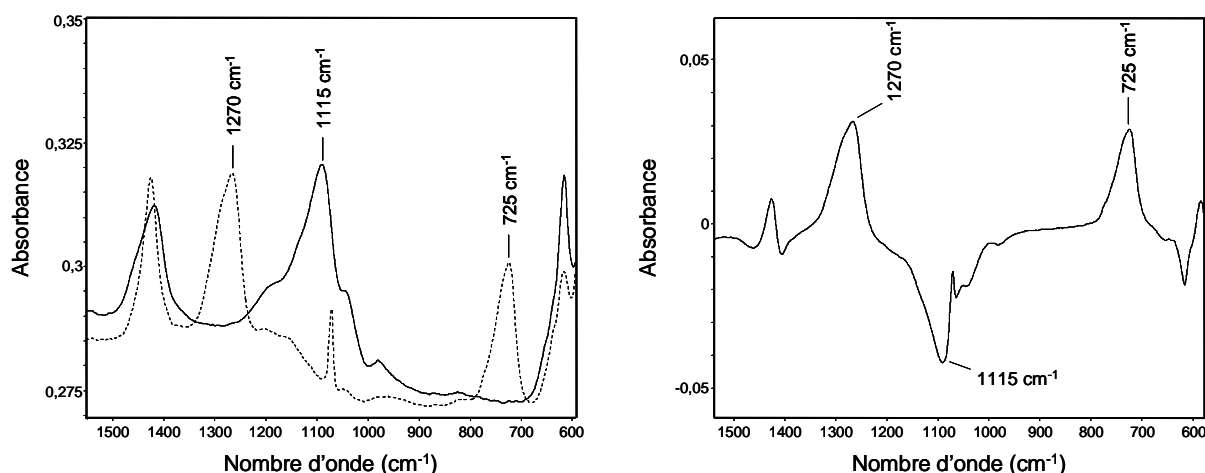


Figure 51. Traitement SF_4 d'un échantillon de P3HT photo-oxydé 180 h

Gauche : spectres IR dans la région des carbonyles (—) avant et (- - -) après traitement SF_4

Droite : spectre de différence = après - avant

1.3.2.2 Identification par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Contrairement au cas des dérivés carbonylés, les traitements de dérivation destinés à identifier les produits soufrés ne donnent accès qu'à un nombre de renseignements limité, et seuls les produits finaux ont pu être identifiés. La caractérisation des produits d'oxydation soufrés a

donc été complétée par des analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette technique permet de sonder l'environnement chimique des éléments présents au sein d'un échantillon. ^[152,171,172] Elle a par exemple déjà été utilisée pour analyser la dégradation de polymères soufrés tels que le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) ^[100,173] ou diverses polysulfones. ^[174-178] Ici, nous avons utilisé la XPS afin de suivre l'oxydation de l'atome de soufre tout au long du vieillissement. La Figure 52 présente l'évolution du signal correspondant au niveau de cœur 2p des atomes de soufre (ci-après noté S_{2p}) au cours de la photo-oxydation du P3HT.

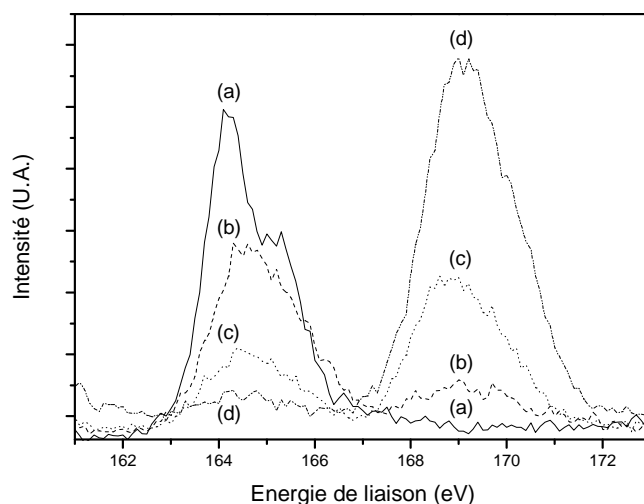


Figure 52. Evolution du spectre du niveau S_{2p} au cours de la photo-oxydation du P3HT
(a) 0 h ; (b) 15 h ; (c) 50 h ; (d) 80 h

On note tout d'abord que le pic initial est progressivement remplacé par un large massif qui se développe à de plus hautes énergies de liaison ($E_L > 167$ eV). Ce massif est caractéristique de la présence d'atomes de soufre liés à des éléments de plus forte électronégativité. Ici, il s'agit d'oxygène ($\chi_O \sim 3,4 > \chi_S \sim 2,6 > \chi_C \sim 2,5$) et l'apparition de cette bande confirme donc l'oxydation de l'atome de soufre du cycle thiophénique. On remarque aussi que l'épaulement présent avant vieillissement, caractéristique du niveau 2p, disparaît rapidement. Ceci indique qu'une nouvelle composante se superpose au signal initial du côté des faibles énergies ($E_L < 167$ eV). En outre, un point isobestique est mis en évidence à 167 eV. Les produits observés à $E_L > 167$ eV sont donc vraisemblablement issus de l'oxydation des composés détectés à $E_L < 167$ eV. Les spectres obtenus ont ensuite été déconvolués. Deux exemples de déconvolution sont donnés sur la Figure 53. Le spectre du P3HT non photo-oxydé présente un unique doublet (S_{2p3/2} et S_{2p1/2}) bien résolu à 164,4 eV (S_{2p3/2}). Ce doublet est attribué aux atomes de soufre des cycles thiophéniques. ^[179] Pour ce qui est des spectres des échantillons photo-oxydés, ils ont été

décomposés en quatre doublets situés respectivement à 164,4, 166,0, 168,3 et 169,1 eV ($S_{2p_{3/2}}$). Un pic de faible intensité a aussi été ajouté vers 163 eV afin d'améliorer la qualité des déconvolutions. Ce pic ne correspond à aucune liaison chimique, mais permet de corriger la répartition hétérogène des charges à la surface de l'échantillon.^[180] On le retrouve couramment sur les spectres XPS d'échantillons polymères. Les résultats des déconvolutions des spectres S_{2p} , et les attributions correspondantes sont donnés dans le Tableau 9. On peut remarquer que l'intensité du signal correspondant au soufre des cycles thiophéniques devient nulle à partir de 80 heures de photo-oxydation. Ceci est clairement illustré par le fait que le taux de soufre oxydé atteint la valeur de 100% pour la même durée d'irradiation.

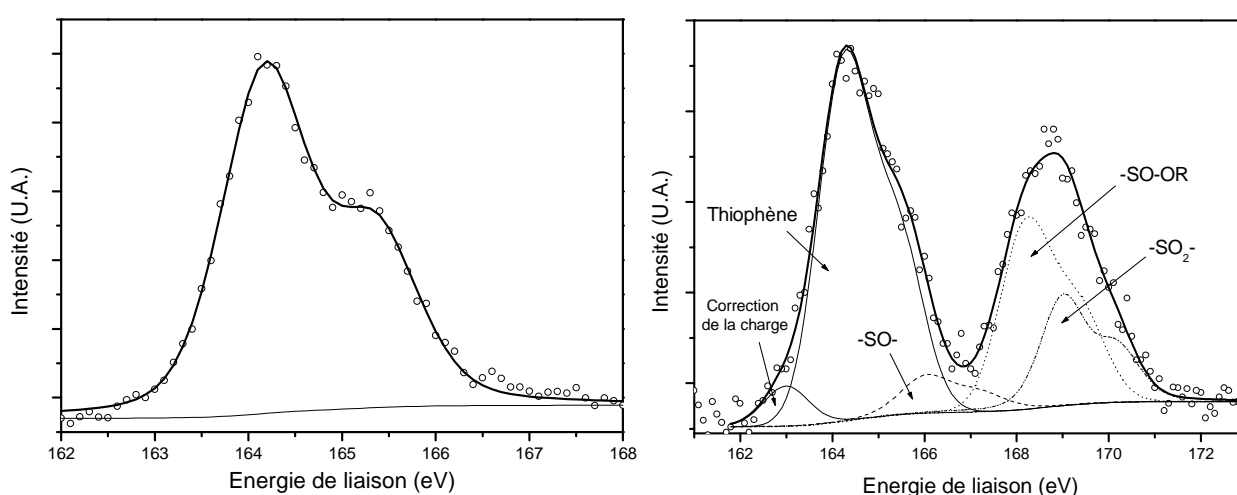


Figure 53. Déconvolution du niveau de cœur S_{2p} du P3HT

Gauche : avant vieillissement ; Droite : après 30 h de photo-oxydation

(O) données expérimentales ; (—) somme des contributions

Dès 15 heures de vieillissement, les spectres S_{2p} des échantillons photo-oxydés contiennent trois nouveaux signaux provenant de trois types d'atome de soufre chimiquement non équivalents. D'après les données de la littérature, le doublet situé à 166,0 eV ($S_{2p_{3/2}}$) correspondrait aux atomes de soufre de fonctions sulfoxides.^[179] Quant à celui à 169,1 eV il pourrait s'agir de groupements sulfones, sulfonates, sulfites ou bien sulfates.^[179] Or, les vibrations caractéristiques des fonctions sulfonates ($\nu_{SO} \sim 1020 - 850 \text{ cm}^{-1}$), sulfites ($\nu_{S=O} \sim 1220 - 1170 \text{ cm}^{-1}$) ou sulfates ($\nu_{SO} \sim 1020 - 850 \text{ cm}^{-1}$) n'ont pas été détectées en IR. En revanche, des bandes d'absorption pouvant correspondre à celles des fonctions sulfones ont été observées à 1335 et 1190 cm^{-1} . Le signal à 169,1 eV a donc été attribué à des fonctions sulfones.

En ce qui concerne le doublet localisé à 168,3 eV, on remarque que son intensité augmente continuellement avec la durée d'irradiation. Ce pic est donc caractéristique d'un produit de

dégradation final du P3HT. Nous avons déjà mis en évidence que les produits finaux de la photo-oxydation du P3HT étaient des esters sulfiniques. La XPS confirme cette attribution, puisque la position du signal (168,3 eV) est dans la gamme indiquée dans la littérature pour ces composés. [179]

Enfin, les données du Tableau 9 permettent d'obtenir des informations quant à la cinétique de la dégradation. On remarque par exemple que les sulfoxydes apparaissent dès le début de la photo-oxydation, et qu'ils ne sont plus détectés après 80 heures. Quant aux sulfones, elles se forment après 15 heures de photo-oxydation, leur concentration augmente jusqu'à 80 heures avant de diminuer. On peut donc en conclure que les sulfoxydes et les sulfones sont des espèces intermédiaires formées au cours de la photo-oxydation du P3HT. Ces résultats confirment donc les hypothèses émises à partir des données IR.

E _L (eV)	Attribution	0 h	5 h	15 h	30 h	50 h	80 h	110 h	150 h
164,4	Thiophène	100	98,7	73	56,2	27,8	3,9	–	–
166,0	Sulfoxydes	–	1,3	5,8	4,7	1,5	–	–	–
168,3	Esters sulfiniques	–	–	7,1	24,5	42,5	43,1	65,4	79,8
169,1	Sulfones	–	–	14,1	14,6	28,2	53	34,6	20,2
Taux de soufre oxydé (%)		0	1,3	27	43,8	72,2	96,1	100	100

Tableau 9. Résultats des déconvolutions des spectres du niveau S_{2p}

I.3.3. Cas des dérivés hydroxylés

Comme nous l'avons décrit précédemment (cf. paragraphes I.1.2 et I.2.2), on observe dans la zone du spectre IR comprise entre 3600 et 3000 cm⁻¹ :

- la formation de deux bandes vers 3460 et 3240 cm⁻¹ durant la première phase de la photo-oxydation (Figure 35), bandes qui ont aussi été observées en thermo-oxydation (Figure 42) ;
- l'apparition d'un massif très intense durant la seconde phase de la photo-oxydation (Figure 35), qui n'est en revanche pas observé en thermo-oxydation.

Différents traitements ont été réalisés afin d'identifier les groupements chimiques responsables de ces modifications. Concernant les bandes de la « première phase », elles disparaissent après traitement SF₄ (Figure 54). D'après leurs fréquences de vibration, elles peuvent être attribuées respectivement à des hydroperoxydes et / ou des alcools (3460 cm⁻¹), et à des acides carboxyliques sous forme dimère (3240 cm⁻¹).

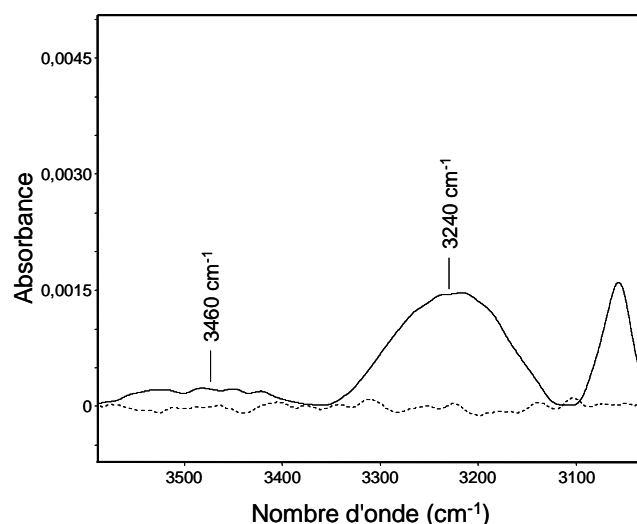


Figure 54. Traitement SF_4 d'un échantillon de P3HT photo-oxydé 40 h
Spectres IR dans la région des hydroxyles (—) avant et (- - -) après traitement SF_4

Pour ce qui est du massif observé au cours de la seconde phase ($t > 90$ h), on note premièrement qu'il disparaît lorsque l'échantillon photo-oxydé est par la suite thermolysé à 100°C (Figure 55). Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'hydroperoxydes, dont la liaison O-O est facilement rompue sous l'effet de la température. D'ailleurs, la thermolyse entraîne également la disparition de la bande à 870 cm^{-1} qui est caractéristique de cette liaison (Figure 55).^[163]

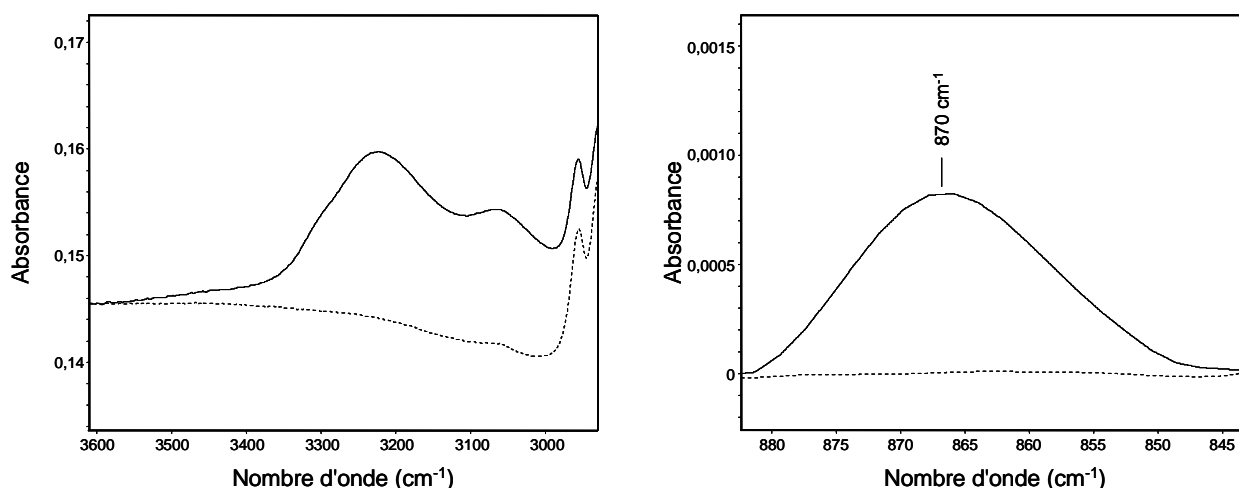


Figure 55. Thermolyse d'un échantillon de P3HT photo-oxydé 150 h
Spectres IR (—) avant et (- - -) après thermolyse
Gauche : zone $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$; Droite : vibration $\nu_{\text{O-O}}$

Cependant, lorsque l'échantillon est soumis à un traitement SF_4 , on observe toujours une absorbance résiduelle au-delà de 3000 cm^{-1} (Figure 56). Or, les hydroperoxydes et les dérivés

hydroxylés dans leur ensemble sont connus pour réagir totalement avec SF_4 .^[154] Ceci signifie donc que le massif observé au-delà de 3000 cm^{-1} provient en partie de composés non hydroxylés. Ce résultat s'explique très certainement par la présence d'esters sulfiniques au sein de l'échantillon. La liaison soufre – oxygène étant semi-polaire, ces composés sont susceptibles de s'associer avec d'autres espèces *via* l'atome d'oxygène de la liaison $\text{S}=\text{O}$. L'association avec un atome d'hydrogène peut ainsi aboutir à la création de liaisons hydrogène dont la présence se manifeste par une absorbance au-delà de 3000 cm^{-1} . Un tel comportement est d'ailleurs très clairement observé sur les spectres IR d'esters sulfiniques de bas poids moléculaire.^[181]

Lors du traitement SF_4 , tous les composés hydroxylés sont transformés en dérivés fluorés et les esters sulfiniques sont convertis en fluorures de sulfinyles. Ces derniers peuvent eux aussi s'associer avec d'autres espèces en formant des liaisons hydrogène, d'où l'absorbance résiduelle vers 3275 cm^{-1} ($\nu_{\text{O} \cdots \text{H}}$). Si l'échantillon est thermolysé, les liaisons hydrogène sont rompues et l'absorbance IR disparaît (Figure 56). Ceci explique également pourquoi cette large bande n'est pas observée en thermo-oxydation.

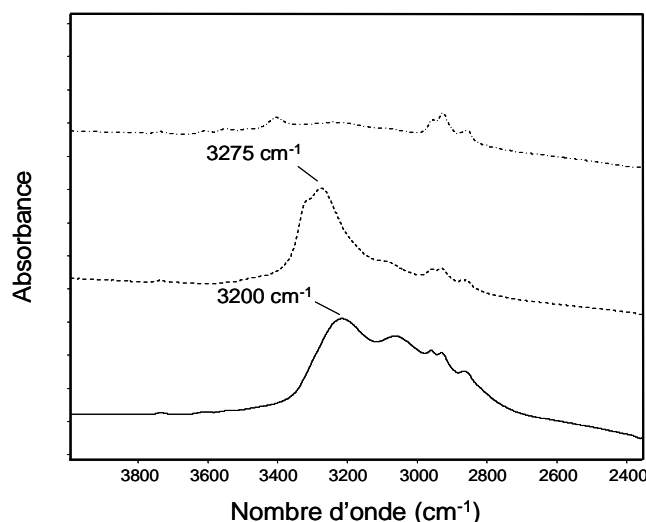


Figure 56. Traitement SF_4 puis thermolyse d'un échantillon de P3HT photo-oxydé 90 h

Spectres IR (–) avant traitement ; (– – –) après traitement SF_4 ;

(– • –) après traitement SF_4 et thermolyse

On remarque enfin que le signal à 1400 cm^{-1} , qui apparaît lors de la seconde phase de la photo-oxydation (Figure 36), se comporte de la même manière que le massif au-delà de 3000 cm^{-1} , que ce soit en thermolyse ou lors d'un traitement SF_4 . Sa fréquence suggère qu'il s'agit d'une vibration de déformation provenant elle aussi des esters sulfiniques associés ($\delta_{\text{O} \cdots \text{H}}$).

I.3.4. Bilan de l'identification

En couplant analyses spectroscopiques (IR, XPS) et traitements physico-chimiques, les principaux produits d'oxydation du P3HT ont pu être identifiés. Le Tableau 10 récapitule la nature de ces produits ainsi que les techniques ayant permis leur caractérisation.

Produits d'oxydation photochimique		Identification	Produits détectés en Thermo-oxydation
Structure	ν (cm^{-1})		
-S(O)-OR	620 1115	SF ₄ , NH ₃ XPS	✓
-S(O)-	1050	XPS	✓
-SO ₂ -	1190 1335	XPS	✓
Th-CO ₂ H	1670	SF ₄ , NH ₃	✓
Th-CO-R	1675	Photolyse Irradiation à $\lambda > 400$ nm	✓
R-CO ₂ H	1710	SF ₄ , NH ₃	✓
R-CO-R'	1715	Photolyse	✓
R-CO-O-CO-R'	1725 1775	NH ₃	✓
-OOH	870 3460	SF ₄ Thermolyse	✓
-CO ₂ H	3240	SF ₄	✓
-OH	3460	SF ₄	✓
Dérivés -S(O)- associés	1400 3200	SF ₄ Thermolyse	×

Tableau 10. Bilan des produits d'oxydation du P3HT identifiés

I.4. Rôle de l'oxygène singulet

Comme nous venons de le voir, des produits d'oxydation identiques sont formés lors de la photo- et de la thermo-oxydation du P3HT (Tableau 10). Sachant que l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) ne peut pas être formé lors d'un vieillissement thermique, ces résultats semblent indiquer qu'il n'intervient donc pas comme intermédiaire réactionnel lors de la photo-oxydation du P3HT. Jusqu'à présent, il a pourtant été considéré comme le principal (voire l'unique) responsable de la déconjugaison du P3HT. [121,124,126]

Des expériences complémentaires ont donc été menées afin de savoir :

- si l'oxygène singulet est formé lors de l'irradiation du P3HT, ce qui à notre connaissance n'a encore jamais été prouvé ;
- si tel est le cas, s'il provoque la dégradation du P3HT.

I.4.1. $^1\text{O}_2$ est-il produit lors de l'irradiation du P3HT ?

Afin de répondre à cette première question, nous avons utilisé une sonde qui émet en présence d'oxygène singulet une fluorescence caractéristique ($\lambda_{\text{exc}} / \lambda_{\text{em}} \sim 504 / 530 \text{ nm}$). Pour commencer, un film de P3HT déposé sur une lame de verre est immergé dans une solution de cette sonde. L'ensemble est irradié à $\lambda = 365 \text{ nm}$, longueur d'onde où seul le polymère absorbe, et le spectre d'émission de fluorescence de la solution de sonde est régulièrement enregistré. Comme l'indique la Figure 57, l'intensité de l'émission de la sonde augmente continuellement avec la durée d'irradiation.

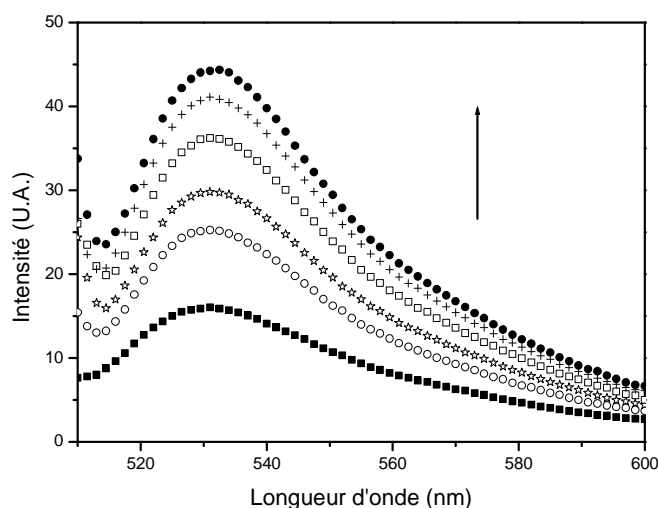


Figure 57. Evolution du spectre d'émission de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 504 \text{ nm}$) de la solution de sonde en fonction de la durée d'irradiation à $\lambda = 365 \text{ nm}$

(■) 0 min ; (○) 5 min ; (☆) 75 min ; (□) 200 min ; (+) 340 min ; (●) 440 min

En parallèle, deux expériences « témoin » ont été réalisées :

- une première consistant à irradier une solution contenant la sonde seule (c'est à dire sans film de P3HT) ;
- une seconde où un film de P3HT est immergé dans une solution de sonde, l'ensemble étant ensuite conservé à l'obscurité.

Les résultats de ces deux expériences sont reportés sur la Figure 58. Chaque série de données a été normalisée par la valeur de l'intensité de fluorescence à $t = 0$. Il apparaît ainsi que l'émission de fluorescence n'évolue pas de manière significative lorsque l'irradiation est effectuée en absence de P3HT, ou dans le cas d'un stockage à l'obscurité.

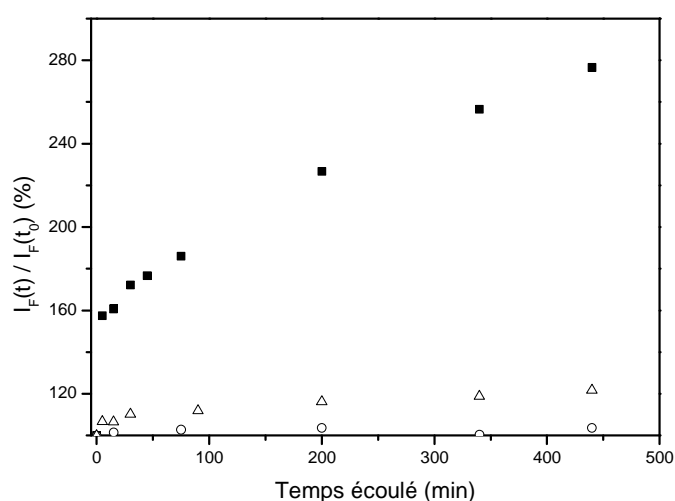


Figure 58. Evolution de l'intensité de fluorescence normalisée de la solution de sonde dans diverses conditions expérimentales

(■) irradiation avec P3HT ; (Δ) irradiation sans P3HT ; (○) sans irradiation

Il faut alors s'assurer que l'absence de fluorescence n'est pas due à une désactivation de la sonde. Pour cela, de l'oxygène singulet a été généré au sein de la solution de sonde à la fin de chaque expérience « témoin ». De nombreuses techniques permettant de produire de l'oxygène singulet sont décrites dans la littérature. ^[137,156] L'une des plus courantes consiste à faire réagir de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). ^[156,182,183] Une très forte augmentation de l'intensité de fluorescence, caractéristique de la présence d'oxygène singulet, est alors systématiquement observée après l'ajout de quelques gouttes de NaOCl et d'H₂O₂. La sonde est donc toujours bien « active » à la fin des expériences.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats indiquent que de l'oxygène singulet est effectivement produit lors de l'irradiation du P3HT.

I.4.2. $^1\text{O}_2$ provoque-t-il la dégradation du P3HT ?

Le fait que l'oxygène singulet soit formé ne signifie pas pour autant qu'il soit impliqué dans la dégradation du P3HT. Nous avons donc testé sa réactivité vis-à-vis du polymère en le produisant chimiquement. En suivant la procédure décrite dans la partie expérimentale, nous avons produit de l'oxygène singulet directement sur un film de P3HT en faisant réagir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de l'hypochlorite de sodium (NaOCl). Il faut rappeler que dans les conditions utilisées, l'oxygène singulet est généré en très large excès (~ 60 mmol) par rapport au nombre total d'unités 3-hexylthiophène contenues dans le dépôt ($\sim 0,066$ mmol). Malgré cela, aucune modification n'est observée sur les spectres IR et UV-visible de l'échantillon traité. Il est ainsi possible d'en conclure que l'oxygène singulet ne réagit pas avec le P3HT, et donc qu'il n'est pas responsable de sa photo-oxydation.

Ces résultats sont donc bien cohérents avec ceux issus de la comparaison photo-oxydation / thermo-oxydation. En revanche, ils vont à l'encontre de ceux préalablement publiés par *Holdcroft et al.* pour qui l'oxygène singulet est responsable de la déconjugaison du P3HT. ^[121] L'intervention de l'oxygène singulet avait été suggérée par ces auteurs sur la base de résultats obtenus en solution. L'un des principaux arguments avancés reposait sur le fait que la dégradation du P3HT sous irradiation à l'air était plus lente en présence d'anthracène. La réduction de la vitesse avait alors été attribuée à la désactivation de l'oxygène singulet par l'anthracène. Toutefois, cette baisse pourrait aussi provenir du fait que l'anthracène absorbe dans l'UV. Lors de l'irradiation d'une solution de P3HT contenant de l'anthracène, ce dernier va filtrer une partie du rayonnement lumineux incident et va ainsi « protéger » le P3HT, dont la dégradation sera alors ralentie.

Il faut aussi noter que le dispositif expérimental destiné à étudier la réaction entre le P3HT et l'oxygène singulet semble poser problème (Figure 59). En effet, l'oxygène singulet est produit dans un premier flacon, passe par un flacon intermédiaire de purification avant d'arriver dans le troisième flacon contenant la solution de P3HT. Mais, étant donnée la distance séparant la zone de production de la zone de réaction, et compte tenu de la courte durée de vie de l'oxygène singulet (Tableau 11), il paraît très probable que ce dernier soit désactivé avant d'arriver dans le flacon contenant le P3HT. Pour s'en assurer nous avons reproduit ce montage, en remplaçant la solution de P3HT par une solution de sonde à oxygène singulet. Dans ce cas nous n'avons pas observé d'augmentation de la fluorescence caractéristique de la présence d'oxygène singulet.

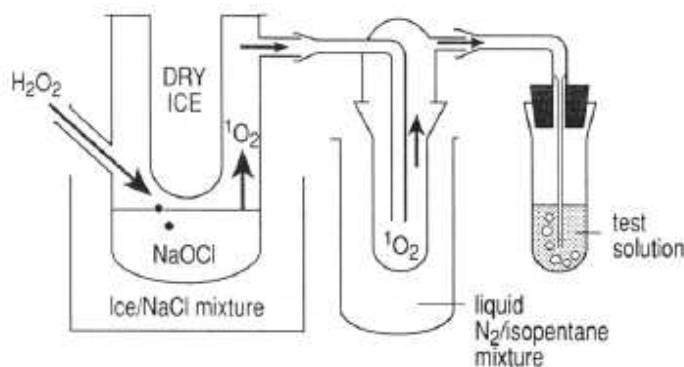


Figure 59. Schéma du montage expérimental utilisé par Holdcroft *et al.* pour étudier la réactivité de l'oxygène singulet vis-à-vis du P3HT ^[120]

Atmosphère	Durée de vie (ms) P = 1 bar ; T = 298K
N ₂	286
O ₂	24
H ₂ O	4
Air – 0% HR	86
Air – 100% HR	54

Tableau 11. Durée de vie de l'oxygène singulet dans différentes atmosphères ^[138,184,185]

I.5. Mécanisme de dégradation du P3HT

Les résultats expérimentaux présentés ont montré que la photo- et la thermo-oxydation provoquent la dégradation des groupements caractéristiques du P3HT. Les principaux produits issus de cette dégradation ont été identifiés, et peuvent être classés en deux grandes familles : les dérivés carbonylés et les dérivés soufrés oxydés. Sur la base de ces identifications, un mécanisme d'oxydation peut maintenant être proposé pour rendre compte des principales évolutions de la structure chimique du P3HT sous l'effet de la lumière ou de la température.

I.5.1. Oxydation de la chaîne alkyle

Les données obtenues en IR ont montré que le vieillissement du P3HT se manifeste notamment par la dégradation des chaînes alkyles. Or, il est bien établi que la présence d'une insaturation en α d'un groupement méthylène ($-\text{CH}_2-$) réduit significativement l'énergie des

liaisons C-H de ce groupement. ^[145] La liaison C-H étant plus faible, l'arrachement d'un atome d'hydrogène s'en trouve facilité, et le méthylène en question est donc un site d'attaque privilégié pour une oxydation radicalaire. Ce comportement est d'ailleurs très clairement illustré par le mécanisme de dégradation du polybutadiène qui est amorcé par l'arrachement d'un hydrogène situé sur le carbone en α de la double liaison C=C. ^[186,187]

Dans le cas du P3HT, les atomes d'hydrogène portés par le carbone lié au cycle thiophénique sont donc les plus labiles. L'arrachement d'un de ces hydrogènes conduit à la formation d'un macro-radical alkyle qui, après fixation d'oxygène moléculaire, génère un macro-radical peroxy (Figure 60). Par arrachement d'un nouvel atome d'hydrogène, on observe ensuite la formation d'un hydroperoxyde (Figure 60).

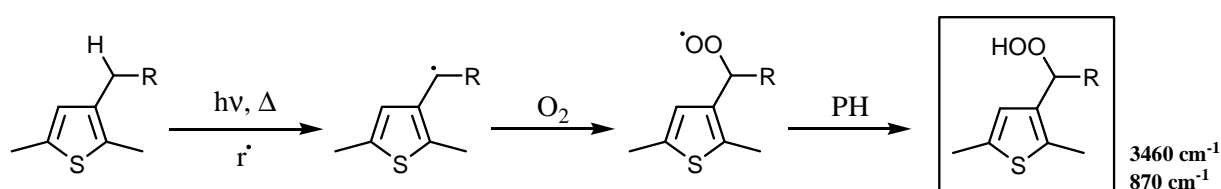


Figure 60. Mécanisme réactionnel de formation des hydroperoxydes sur la chaîne *hexyle* du P3HT

La décomposition photochimique ou thermique de ce dernier aboutit à la création d'un macro-radical alcoxy et d'un radical hydroxyle (Figure 61). Le radical alcoxy ainsi formé peut alors réagir selon trois voies principales :

- l'arrachement d'un atome d'hydrogène, qui conduit à la formation d'alcools liés par liaisons hydrogène intermoléculaires ;
- la réaction en cage avec le radical hydroxyle, qui conduit à la formation d'une cétone insaturée. Cette cétone étant photochimiquement instable, elle évolue ensuite en acide carboxylique *via* une réaction de Norrish type I ;
- la coupure en β , qui conduit à la formation d'un aldéhyde insaturé. La bande IR caractéristique de ce groupement n'a pas été observée ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) car cette espèce est instable et est très rapidement convertie en acide carboxylique.

On note que les deux dernières voies génèrent aussi des radicaux alkyles, qui sont ensuite oxydés en acides carboxyliques saturés. Ces acides sont ensuite susceptibles de se condenser, formant ainsi des groupements anhydrides.

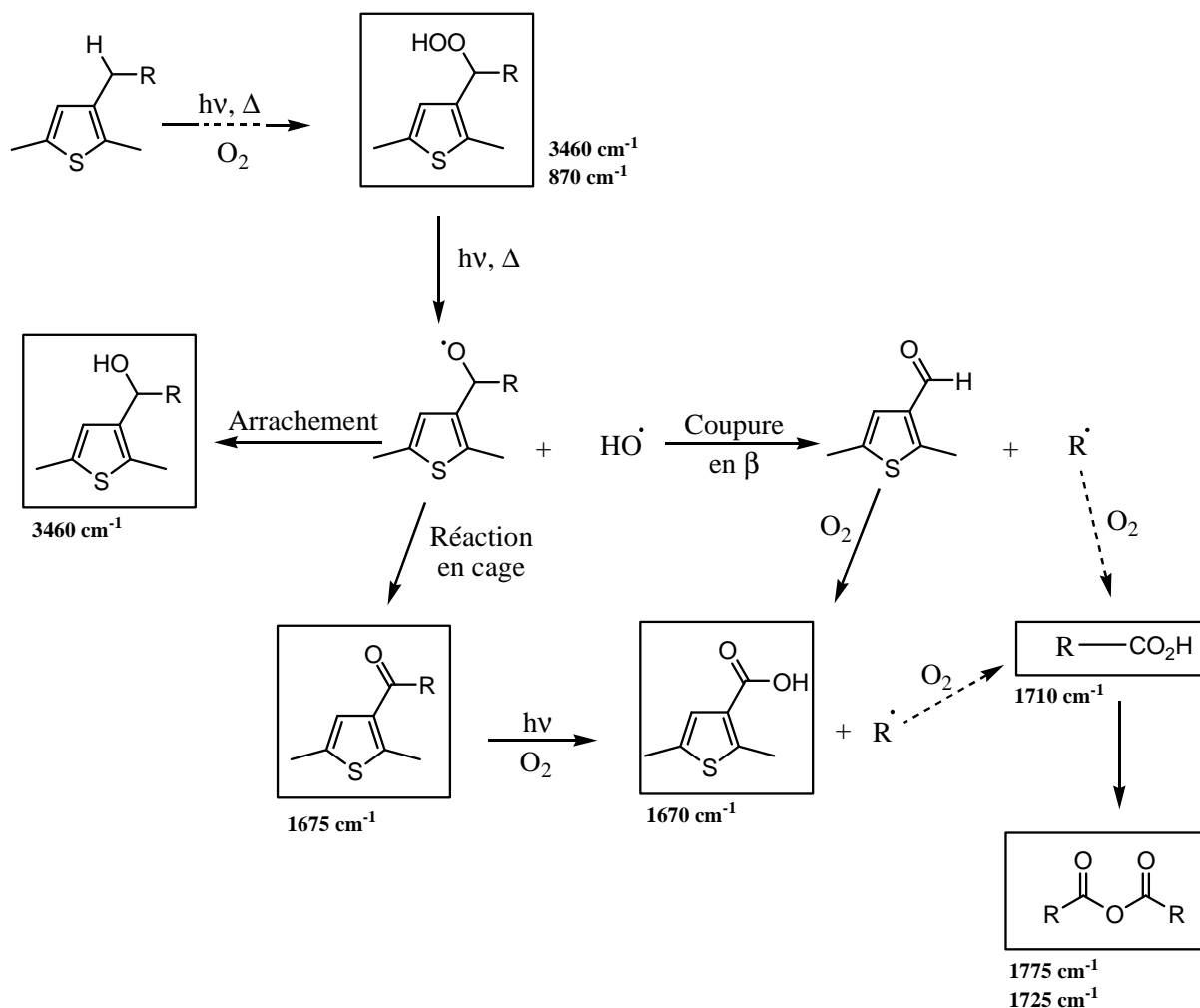


Figure 61. Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique de la chaîne *hexyle* du P3HT

I.5.2. Oxydation du cycle thiophénique

Parallèlement à l'oxydation de la chaîne latérale, une dégradation des cycles thiophéniques a également été observée. Celle-ci conduit à la formation d'esters sulfiniques, identifiés comme produits de dégradation ultimes de la photo- et de la thermo-oxydation du P3HT. Bien évidemment, l'oxydation de l'atome de soufre des noyaux aromatiques en esters sulfiniques n'a pas lieu en une seule et unique étape. A l'aide de la XPS, les espèces intermédiaires formées ont pu être caractérisées. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que l'oxydation se déroule en trois étapes : formation de sulfoxydes, puis de sulfones et enfin des esters sulfiniques (Figure 62).

D'après la littérature, les fonctions sulfoxydes et sulfones pourraient provenir de l'oxydation du soufre des cycles thiophéniques par des radicaux hydroxyles.^[169] D'ailleurs, comme nous l'avons décrit au paragraphe précédent, l'oxydation de la chaîne latérale conduit à la formation de tels radicaux. Afin de confirmer (ou d'infirmer) le rôle joué par ces radicaux, le comportement du polythiophène (PTh) a été étudié dans des conditions similaires à celles du P3HT. Aucune évolution de la structure chimique du PTh n'a été constatée en IR, même après plus de 2000 heures d'irradiation. Ceci indique donc très clairement que l'oxydation des cycles thiophéniques est amorcée par l'oxydation de la chaîne latérale. L'arrachement d'un atome d'hydrogène situé sur le carbone en α du noyau aromatique est donc l'étape clé du processus de dégradation du P3HT en présence d'oxygène. En effet, le départ de cet atome d'hydrogène va engendrer en quelques étapes la production de radicaux hydroxyles, lesquels vont ensuite oxyder les atomes de soufre du P3HT. Cette oxydation va conduire à une dégradation des cycles thiophéniques, synonyme de diminution de la conjugaison du P3HT. Enfin, la déconjugaison du polymère explique la perte d'absorbance dans le visible et donc la décoloration de l'échantillon constatée à l'échelle macroscopique.

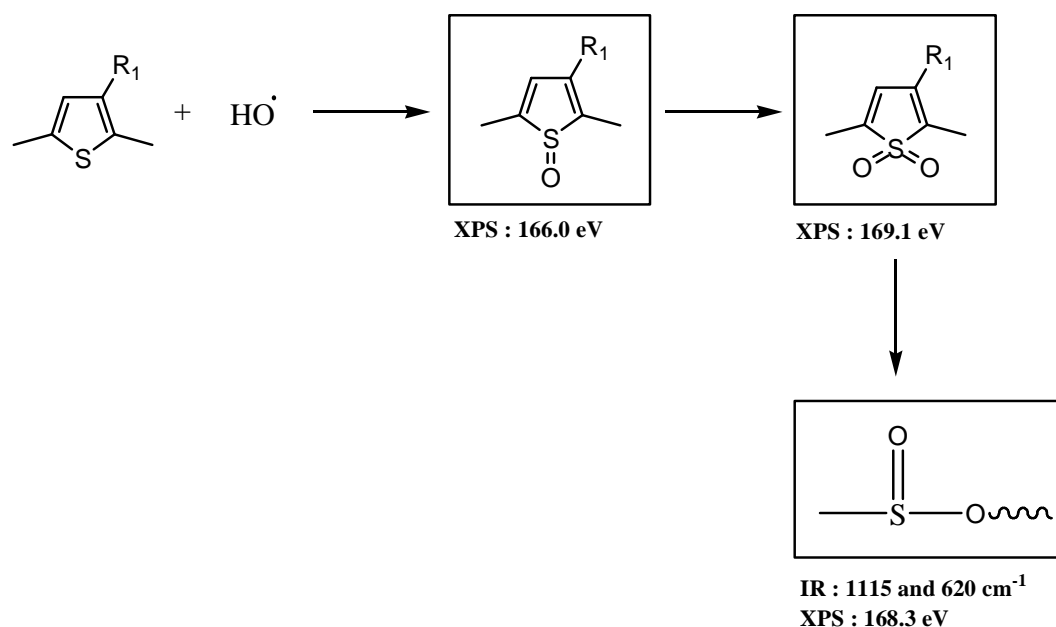


Figure 62. Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique du cycle thiophénique du P3HT

II. COMPORTEMENT PHOTOCHEMIQUE EN ABSENCE D'OXYGENE

Au cours de l'étude bibliographique, il a été clairement mis en évidence que la présence d'oxygène était l'une des principales causes de la dégradation des cellules photovoltaïques à base de polymère. Pour assurer une durée de vie suffisante de ces dispositifs, il est donc indispensable de les encapsuler pour les protéger de l'atmosphère ambiante.

Afin d'appréhender au mieux les phénomènes mis en jeu au sein de la couche active des cellules en conditions d'usage, le comportement photochimique du P3HT en absence d'oxygène a donc été étudié.

II.1. Analyse UV-visible

La Figure 63 présente le spectre UV-visible du P3HT après différentes durées d'irradiation sous vide.

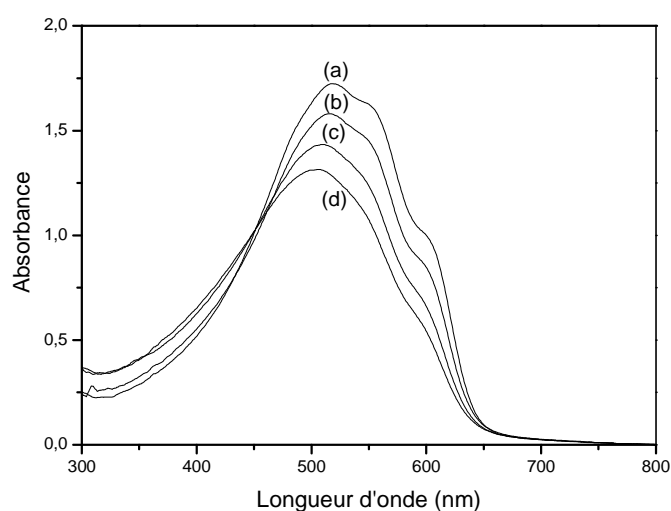


Figure 63. Evolution du spectre d'absorption UV-visible du P3HT au cours de la photolyse à $\lambda > 295$ nm et $T = 60^{\circ}\text{C}$ (a) 0 h ; (b) 3375 h ; (c) 7850 h ; (d) 10000 h

A l'instar de la photo-oxydation (Figure 31), la photolyse provoque :

- une diminution de l'absorbance aux grandes longueurs d'onde ($\lambda > 450$ nm) ;
- un décalage de la position du maximum vers les courtes longueurs d'onde ;
- une disparition progressive des épaulements à 550 et 600 nm.

On remarque aussi que la photolyse entraîne une augmentation de l'absorbance entre 300 et 450 nm, qui n'est en revanche pas observée en photo-oxydation. La présence d'un point isobestique vers 450 nm semble indiquer que cette augmentation est liée à la perte d'absorbance aux grandes longueurs d'onde.

La première conclusion issue de ces résultats est donc que le P3HT se dégrade sous l'effet de la lumière, et ce en dépit de l'absence d'oxygène. La vitesse de dégradation est toutefois considérablement réduite par rapport à une irradiation à l'air ambiant (Figure 64). Si on considère une perte d'absorbance de 20%, ce niveau de dégradation est atteint après 15 heures en photo-oxydation, contre plus de 7000 heures en photolyse.

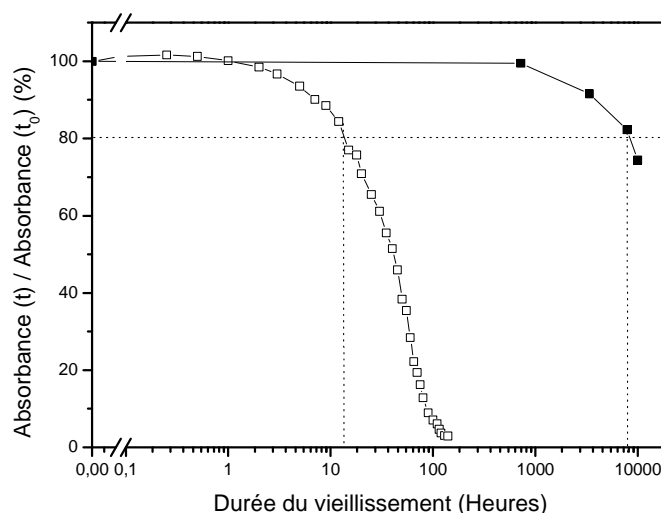


Figure 64. Evolution de l'absorbance du P3HT à 520 nm dans différentes conditions de vieillissement (□) photo-oxydation ; (■) photolyse

En parallèle, aucune évolution de l'absorbance n'est constatée au cours de la thermolyse à 60°C du P3HT. Ceci indique que la perte d'absorbance observée en photolyse provient bien de phénomènes photochimiques.

II.2. Analyse IR

L'évolution du spectre IR du P3HT au cours de l'irradiation en absence d'oxygène a également été suivie. Comme dans le cas de la photo-oxydation, les bandes caractéristiques des fonctions chimiques du P3HT disparaissent progressivement. En effet, l'intensité des signaux relatifs aux cycles thiophéniques (Figure 65), et aux chaînes alkyles (Figure 66) diminue peu à peu.

Dans le même temps, aucun changement significatif n'est enregistré dans la zone des dérivés carbonylés (1800 – 1600 cm⁻¹), ce qui confirme l'absence d'oxygène durant le vieillissement. Plus généralement, aucune nouvelle bande d'absorption n'apparaît, même après 10000 heures d'irradiation.

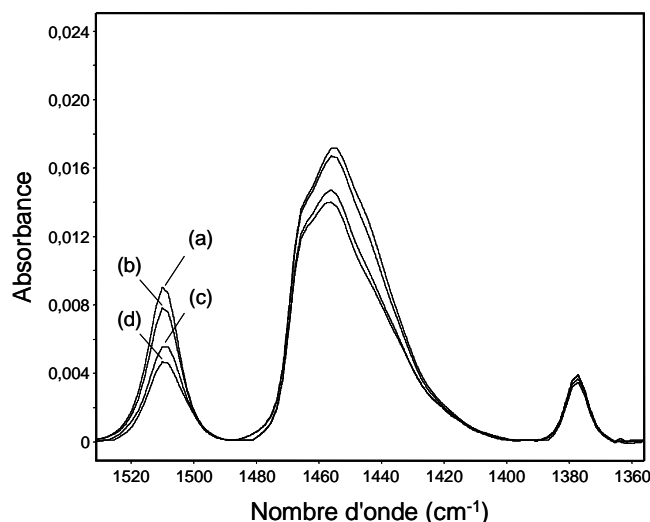


Figure 65. Evolution du spectre IR du P3HT au cours de la photolyse dans la zone 1530 – 1360 cm^{-1} (a) 0 h ; (b) 3375 h ; (c) 7850 h ; (d) 10000 h

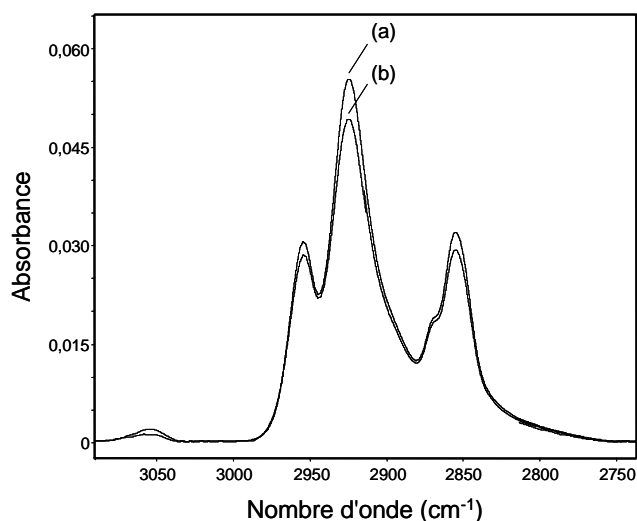


Figure 66. Evolution du spectre IR du P3HT au cours de la photolyse dans la zone 3100 – 2700 cm^{-1} (a) 0 h ; (b) 10000 h

II.3. Analyse cinétique

La Figure 67 rassemble les variations d'intensité de différentes bandes IR du P3HT ainsi que l'évolution de l'absorbance à 520 nm. On peut alors se rendre compte que la disparition des signaux relatifs aux chaînes *hexyles* est nettement plus lente que celle des signaux correspondant aux cycles thiophéniques ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$). Sachant qu'aucune nouvelle bande n'est détectée en IR au cours de la photolyse, la disparition des doubles liaisons du cycle pourrait donc provenir de leur saturation par des groupements alkyles (Figure 68). En interrompant l'enchaînement des cycles

aromatiques, la saturation conduirait à une diminution de la longueur totale du système π -conjugué. En terme d'absorbance UV-visible, cette diminution expliquerait la perte observée aux grandes longueurs d'onde ($\lambda > 450$ nm), et l'augmentation constatée aux faibles longueurs d'onde ($\lambda < 450$ nm).

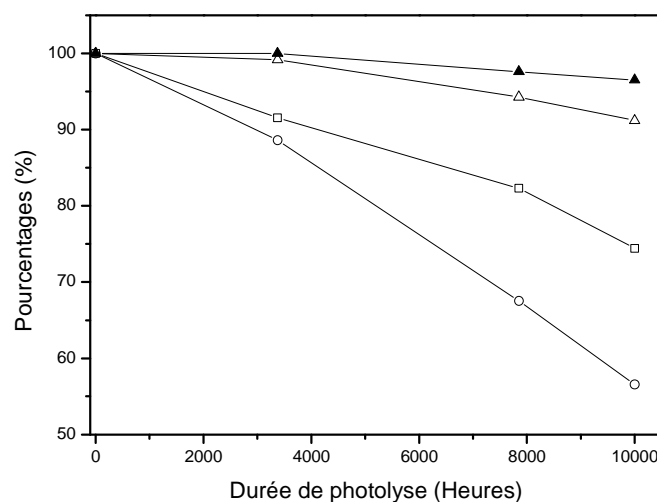


Figure 67. Cinétiques de photolyse du P3HT à $\lambda > 295$ nm et T = 60°C

(□) absorbance à 520 nm ; (○) cycles thiophéniques (1510 cm⁻¹)

(Δ) alkyles (3000 – 2800 cm⁻¹) ; (▲) groupement CH₃ (1377 cm⁻¹)

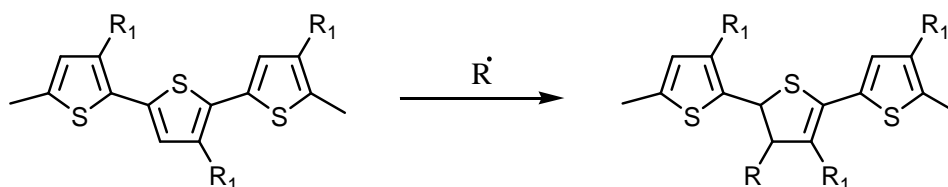


Figure 68. Exemple de réaction de saturation des doubles liaisons pouvant conduire à une perte d'absorbance du P3HT

II.4. Comparaison avec le cas du MDMO-PPV

Dans le cadre d'une étude précédente, le comportement photochimique du MDMO-PPV a été étudié afin d'élucider son mécanisme de dégradation sous diverses conditions de vieillissement. [136,149,150,167] Des irradiations avaient notamment été réalisées dans une enceinte

SEPAP 12-24 en absence d'oxygène, c'est-à-dire dans des conditions identiques à celles adoptées pour le P3HT. Les résultats obtenus avec ces deux polymères sont comparés sur la Figure 69.

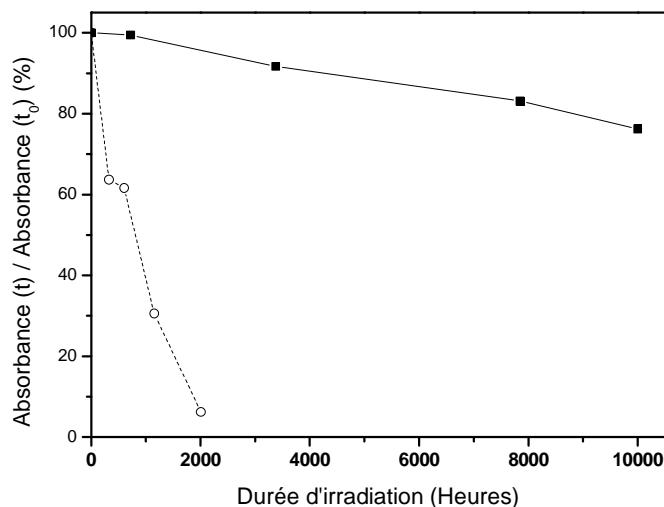


Figure 69. Evolution de l'absorbance du P3HT et du MDMO-PPV au cours de la photolyse
 (■) P3HT – 520 nm ; (○) MDMO-PPV – 500 nm

Cette figure montre que la dégradation du MDMO-PPV est nettement plus rapide que celle du P3HT. En effet, 2000 heures d'irradiation suffisent pour que l'absorbance du MDMO-PPV devienne quasiment nulle, alors que pour une durée d'exposition identique le P3HT conserve plus de 90% de son absorbance initiale. Cette différence considérable de stabilité peut s'expliquer en comparant la structure chimique de chaque polymère. Le MDMO-PPV contient deux groupes éthers par unité répétitive, alors qu'au sein du P3HT la chaîne latérale est de type alkyle. Or, les groupements éthers sont photochimiquement très instables et conduisent à la formation de macro-radicaux alcoxyles et de radicaux alkyles. Ces derniers sont ensuite susceptibles de s'additionner sur les doubles liaisons exocycliques du MDMO-PPV, conduisant ainsi à une déconjugaison du polymère et donc à une perte d'absorbance dans la visible.^[149] Pour ce qui est du P3HT, il ne contient pas de liaisons aussi « fragiles » que la liaison éther, c'est pourquoi sa dégradation est nettement plus lente.

En résumé, le P3HT présente donc un double avantage vis-à-vis du MDMO-PPV, puisqu'il est à la fois plus efficace en terme de performances des cellules, et plus stable photochimiquement.

III. CORRELATION DU VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ACCELERE AVEC LE VIEILLISSEMENT NATUREL

Après avoir étudié le comportement photochimique du P3HT en conditions de vieillissement artificiel accéléré, il convient maintenant de transposer ces résultats au vieillissement naturel. L'objectif est d'une part de déterminer le facteur d'accélération de l'enceinte utilisée, et d'autre part d'estimer la durée de vie de l'échantillon en conditions d'usage. Le calcul du facteur d'accélération d'une enceinte est généralement effectué en déterminant le temps de vieillissement artificiel nécessaire pour atteindre un niveau de dégradation équivalent à celui correspondant à une année d'exposition naturelle. Pour cela, il faut au préalable choisir un « marqueur » de la dégradation de l'échantillon.

III.1. En présence d'oxygène

Lorsque le vieillissement naturel est effectué en présence d'oxygène, la dégradation du P3HT est malheureusement trop rapide pour réaliser un suivi annuel. Par exemple, la perte d'absorbance est totale en moins de 4 semaines lorsque l'échantillon est exposé en juillet. C'est pourquoi nous avons déterminé un facteur d'accélération « mensuel » en suivant l'évolution de l'absorbance entre 350 et 800 nm. Un échantillon de P3HT a donc été exposé au début de chaque mois de l'année 2007, et son spectre UV-visible a été enregistré régulièrement. De façon remarquable, la décroissance observée est linéaire pour toutes les séries de valeurs. Chaque série a donc été ajustée par une droite d'équation $Aire_{350-800nm} = 100 - \alpha \times t$. La Figure 70 présente trois exemples de cinétique de dégradation. Les facteurs d'accélération mensuels (F_i) ont ensuite été calculés de la façon suivante :

$$F_i = \frac{\alpha_{SEPAP}}{\alpha_i}$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 12. La moyenne a été calculée en prenant pour le mois d'août une valeur identique à celle du mois de juillet.

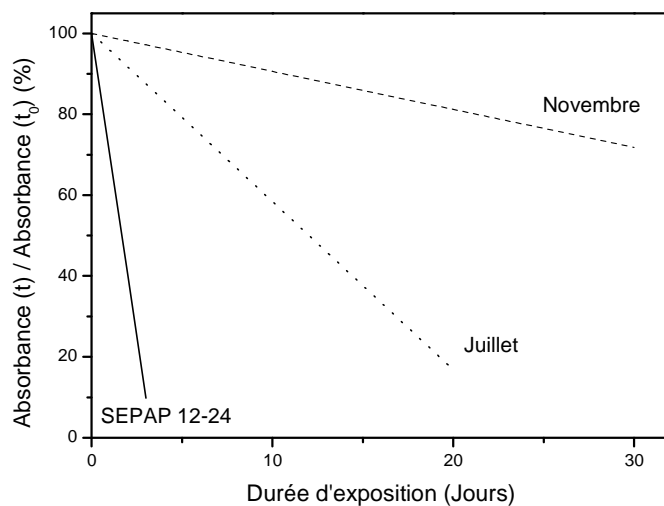


Figure 70. Evolution de l'absorbance du P3HT entre 350 et 800 nm dans différentes conditions de vieillissement

Mois	Facteur d'accélération
Janvier	24
Février	22
Mars	21
Avril	13
Mai	8
Juin	8
Juillet	7
Août	-
Septembre	8
Octobre	13
Novembre	35
Décembre	26
Moyenne	17

Tableau 12. Facteur d'accélération de l'enceinte SEPAP 12-24 pour la photo-oxydation du P3HT en fonction du mois de l'exposition naturelle

Comme on pouvait s'y attendre, le facteur d'accélération de l'enceinte évolue considérablement en fonction du mois d'exposition, allant de 7 en juillet jusqu'à 35 en novembre, pour une valeur moyenne de 17 sur l'ensemble de l'année. De manière tout à fait logique, ce facteur est donc beaucoup plus élevé en automne et en hiver, lorsque le vieillissement naturel est ralenti.

III.2. En absence d'oxygène

Dans ce second cas, la dégradation du P3HT est suffisamment lente pour être suivie annuellement. Deux marqueurs différents ont été choisis :

- l'absorbance à 520 nm ;
- l'absorbance entre 350 et 800 nm.

Les résultats obtenus en vieillissement naturel à Clermont-Ferrand entre Mai 2007 et Mai 2009 sont regroupés sur la Figure 71 et la Figure 72.

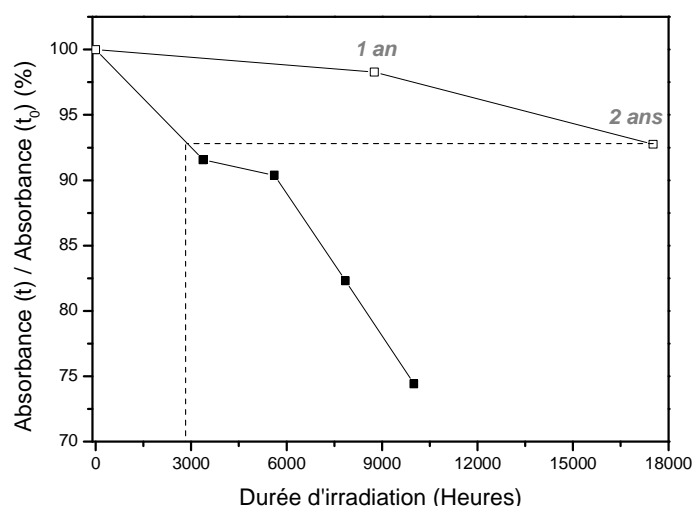


Figure 71. Evolution de l'absorbance P3HT à 520 nm en absence d'oxygène
 (■) photolyse en SEPAP 12-24 ; (□) vieillissement naturel

Concernant l'absorbance à 520 nm, la perte est d'environ 7% après deux années de vieillissement naturel, soit un total de 17520 heures. Cette perte correspond à une durée d'irradiation en enceinte d'environ 2900 heures. Selon ce critère, la vitesse de dégradation du P3HT en absence d'oxygène est 6 fois plus rapide en enceinte SEPAP 12-24 que dans des conditions naturelles (sans tenir compte de l'alternance jour / nuit).

Pour ce qui est de l'absorbance dans le domaine 350 – 800 nm, la perte enregistrée au bout des deux ans d'exposition naturelle est équivalente à la perte constatée après 4000 heures d'irradiation en enceinte. Pour ce critère, l'enceinte accélère la dégradation du P3HT en absence d'oxygène d'un facteur légèrement supérieur à 4. Sachant que le premier rôle du P3HT au sein

des cellules photovoltaïques est d'absorber le maximum de photons sur une gamme de longueurs d'onde la plus large possible, ce second critère paraît plus approprié au suivi de sa dégradation.

Qui plus est, d'après la Figure 72, la perte d'absorbance s'élève à 20% après 10000 heures en enceinte. Par extrapolation, on peut alors estimer que le P3HT conservera environ 80% de son absorbance entre 350 et 800 nm après 5 années d'exposition naturelle.

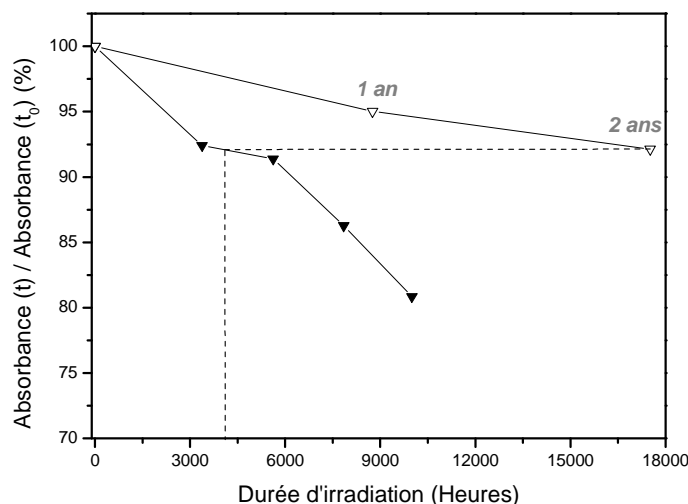


Figure 72. Evolution de l'absorbance P3HT entre 350 et 800 nm au cours du vieillissement en absence d'oxygène (▼) photolyse en SEPAP 12-24 ; (∇) vieillissement naturel

Ces résultats soulignent aussi l'importance du choix du marqueur de dégradation dans la détermination du facteur d'accélération d'une enceinte, et donc dans l'estimation de la durée de vie d'un échantillon.

CONCLUSION

L'étude du comportement photochimique du P3HT, en présence ou non d'oxygène (photo-oxydation ou photolyse), a permis de révéler plusieurs faits majeurs concernant la dégradation de ce polymère sous l'impact de la lumière.

Tout d'abord, de nombreux produits d'oxydation sont formés en photo-oxydation. En combinant techniques spectroscopiques (IR, XPS) et traitements physico-chimiques, nous avons pu identifier ces produits et proposer un mécanisme général rendant compte du vieillissement du P3HT. Dans ce mécanisme d'oxydation radicalaire, la première étape consiste en l'arrachement d'un atome d'hydrogène situé sur le carbone en α du cycle thiophénique. Après fixation d'oxygène, on forme en quelques étapes différents produits carbonylés résultant de l'oxydation de la chaîne *hexyle*. Des radicaux hydroxyles sont également générés, qui vont alors oxyder l'atome de soufre du noyau thiophénique. Ceci va conduire à une dégradation des cycles aromatiques, synonyme de réduction de la longueur de conjugaison et donc de décoloration du P3HT. Il apparaît donc que le point faible du P3HT en terme de stabilité photochimique est sa chaîne *hexyle*. L'intervention de l'oxygène singulet a quant à elle été invalidée remettant en cause les résultats publiés jusqu'alors.

Deuxièmement, le vieillissement en absence d'oxygène, bien que considérablement plus lent, conduit lui aussi à la dégradation du P3HT. Cette dégradation engendre là encore une perte d'absorbance dans le visible, et donc une décoloration de l'échantillon. Ainsi, le P3HT est photochimiquement instable à long terme, y compris en absence d'oxygène.

Troisièmement, en comparant les données obtenues pour le P3HT à celles d'une précédente étude dédiée au MDMO-PPV, nous avons pu mettre en évidence que le P3HT possède une stabilité nettement accrue. En effet, dans le cas du MDMO-PPV, la totalité de l'absorbance dans le visible est perdue après 2000 heures de photolyse, alors que pour une même durée d'irradiation le P3HT conserve plus de 90% de son absorbance initiale.

Enfin, les résultats du vieillissement artificiel accéléré ont été confrontés à ceux du vieillissement naturel. Par extrapolation, nous avons pu déterminer que le P3HT devrait conserver environ 80% de son absorbance initiale pendant cinq années d'exposition naturelle en absence d'oxygène.

L'étude de la dégradation doit à présent être étendue à la couche active des cellules photovoltaïques afin de confirmer ou non ce dernier résultat plutôt prometteur.

CHAPITRE 4
COMPORTEMENT
PHOTOCHIMIQUE
DU MELANGE P3HT / PC₆₀BM

INTRODUCTION

Le comportement photochimique du P3HT étant désormais connu, nous pouvons nous intéresser au cas de son mélange avec le PC₆₀BM. C'est l'objet de ce chapitre, au cours duquel nous commencerons par étudier la stabilité du système P3HT / PC₆₀BM sur substrat inerte. Ensuite, nous procéderons au suivi de la dégradation de la couche active au sein de la cellule. Une part importante de ce point sera consacrée à l'analyse morphologique du mélange, et l'influence de plusieurs paramètres de mise en œuvre des cellules sera aussi évaluée (température de recuit du PEDOT:PSS, formulation de la couche active). Enfin, comme dans le chapitre précédent, nous comparerons les données issues du vieillissement artificiel accéléré avec celles obtenues en conditions de vieillissement naturel.

Remarque : sauf mention contraire, les expériences de vieillissement photochimique présentées dans ce chapitre ont été réalisées dans une enceinte SEPAP 12-24 à 60°C en absence d'oxygène (photolyse).

I. VIEILLISSEMENT PHOTOCIMIQUE DE LA COUCHE ACTIVE SUR SUBSTRAT INERTE

Pour cette première partie de l'étude, des dépôts de P3HT / PC₆₀BM ont été réalisés en voie humide par centrifugation sur KBr d'une solution préparée dans le chlorobenzène. Le rapport massique des deux composés était de 1:1, et le P3HT utilisé de type Rieke « E ». Il faut aussi préciser qu'aucun recuit thermique n'a été effectué préalablement au vieillissement.

I.1. Caractérisation du PC₆₀BM

Avant tout chose, il convient de caractériser le PC₆₀BM à l'état initial (Figure 73). Les spectres UV-visible et IR de ce composé sont donnés ci-dessous (Figure 74). L'attribution des principales bandes de vibration du PC₆₀BM est quant à elle donnée dans le Tableau 13. [31,170,188]

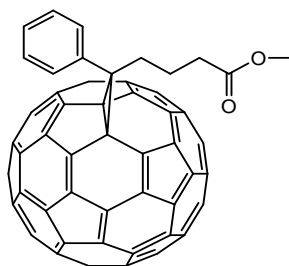


Figure 73. Structure chimique du PC₆₀BM

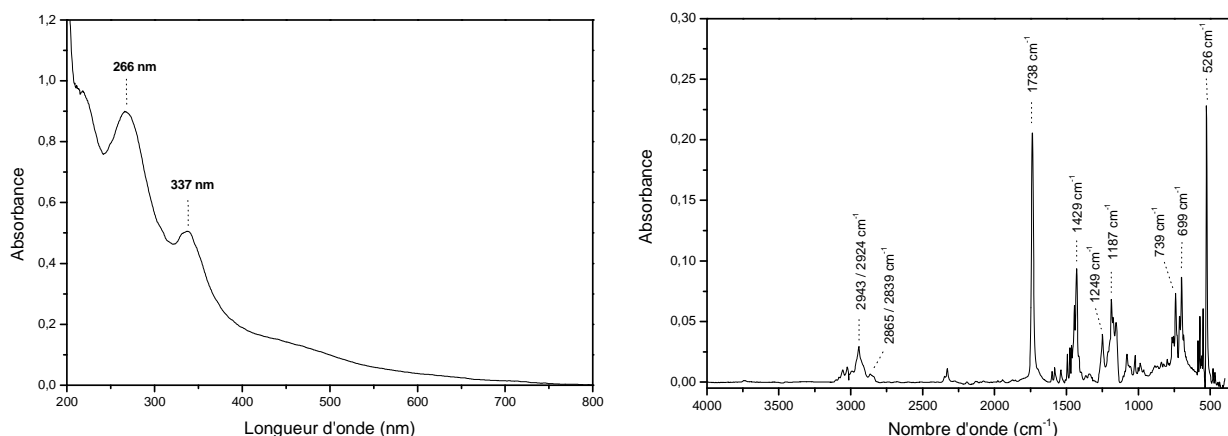


Figure 74. Spectres UV-visible (Gauche) et IR (Droite) du PC₆₀BM

Sur le spectre de gauche, on remarque que le PC₆₀BM présente une absorbance relativement élevée dans le domaine de l'UV, et on note la présence de deux bandes d'absorption centrées vers 266 et 337 nm.

Concernant le spectre IR, deux bandes vont particulièrement nous intéresser :

- celle à 1738 cm⁻¹, caractéristique du groupement ester ;
- celle à 526 cm⁻¹, caractéristique du squelette C₆₀.

Le suivi de ces deux bandes nous permettra d'évaluer à la fois la dégradation du fullerène et celle du substituant.

ν (cm⁻¹)	Attribution
2943	ν_a CH ₃
2924	ν_a CH ₂
2865	ν_s CH ₃
2839	ν_s CH ₂
1738	ν C=O
1429	Squelette C ₆₀
1249	ν C-O
1187	Squelette C ₆₀
739	δ =C-H
699	δ =C-H
526	Squelette C ₆₀

Tableau 13. Attribution des principales bandes de vibration IR du PC₆₀BM

ν : élongation ; δ : déformation ; X_s : vibration symétrique ; X_a : vibration anti-symétrique

I.2. Suivi spectroscopique

La Figure 75 montre le spectre d'absorption UV-visible du mélange P3HT / PC₆₀BM après différentes durées d'irradiation. Au tout début du vieillissement, on observe une augmentation importante de l'absorbance du côté des grandes longueurs d'onde, et les épaulements à 550 et 600 nm deviennent plus marqués. Ces évolutions sont attribuables à une réorganisation de la couche active sous l'effet de la température. Au cours de la centrifugation, la vitesse d'évaporation du solvant est telle que le film obtenu se trouve dans un état thermodynamiquement instable. Le vieillissement étant effectué à 60°C, il va alors y avoir migration du PC₆₀BM au sein de la matrice polymère sous l'effet de la température. Comme nous l'avons vu au cours de l'étude bibliographique, cette migration se traduit entre autres par la formation de domaines de P3HT plus organisés. ^[56,78] Ceci entraîne une augmentation de l'absorbance, notamment aux grandes longueurs d'onde. La première phase du vieillissement peut donc être assimilée à un recuit thermique du système.

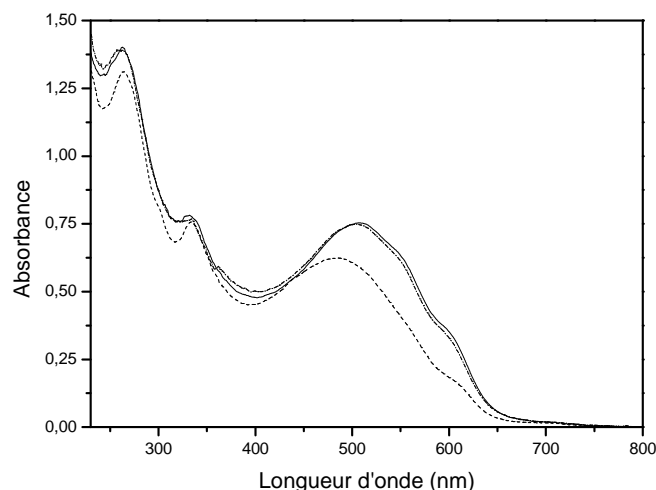


Figure 75. Evolution du spectre d'absorption UV-visible du mélange P3HT / PC₆₀BM au cours de la photolyse à $\lambda > 295$ nm et T = 60°C
 (- - -) 0 h ; (- • -) 100 h ; (- - -) 10000 h

Une fois la réorganisation achevée, le spectre d'absorption n'évolue quasiment plus. Après 10000 heures d'irradiation en enceinte, on remarque une très légère perte d'absorbance au-delà de 500 nm couplée à une très faible augmentation entre 350 et 500 nm. Concernant les bandes d'absorption du PC₆₀BM (266 et 337 nm), aucune variation significative d'intensité n'est observée.

L'évolution de l'absorbance à 520 nm au cours de la photolyse est reportée sur la Figure 76.

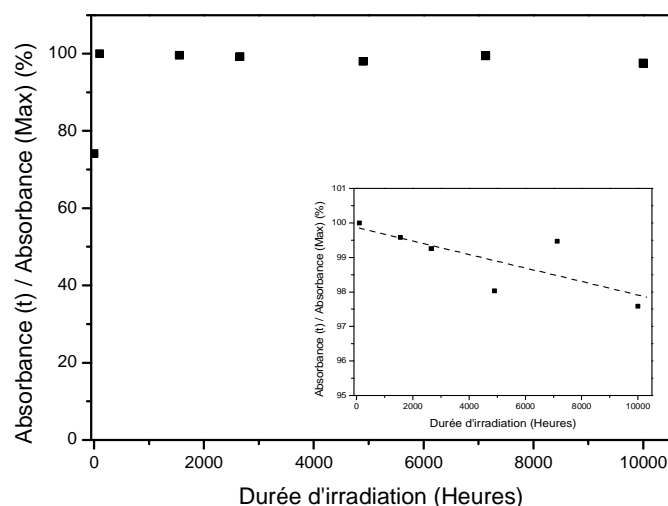


Figure 76. Evolution de l'absorbance du mélange P3HT / PC₆₀BM à 520 nm au cours de la photolyse à $\lambda > 295$ nm et T = 60°C (Insert : zoom)

Les données ont été normalisées par la valeur maximale, c'est-à-dire celle atteinte après la réorganisation morphologique. On remarque alors que la perte d'absorbance est extrêmement lente, puisque la diminution constatée à 520 nm est inférieure à 3% après 10000 heures d'irradiation. Quant à la baisse sur le domaine 350 – 800 nm, elle est encore plus faible puisqu'elle n'atteint pas 1% après 10000 heures (Figure 77).

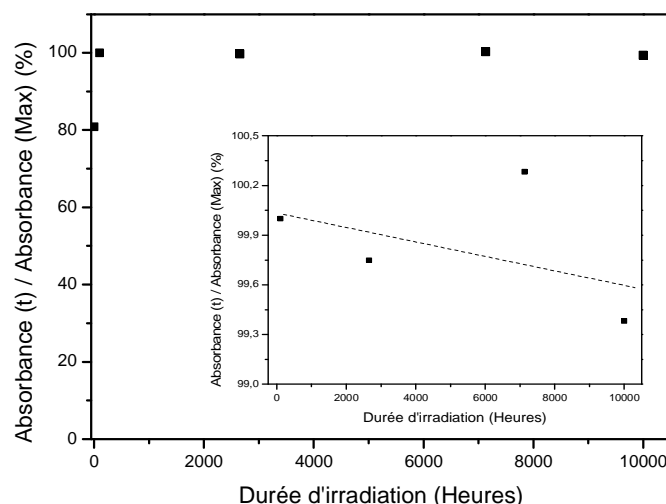


Figure 77. Evolution de l'absorbance du mélange P3HT / PC₆₀BM entre 350 et 800 nm au cours de la photolyse à $\lambda > 295$ nm et T = 60°C (Insert : zoom)

Dans le même temps, les modifications de la structure chimique du P3HT et du PC₆₀BM ont été suivies par spectroscopie IR. Après 100 heures de vieillissement, on constate différentes évolutions au niveau des bandes caractéristiques des cycles thiophéniques du P3HT (Figure 78) :

- l'intensité du signal à 1510 cm⁻¹ ($\nu_{C=C}$ anti-symétrique) est significativement accrue ;
- la bande initialement située vers 1463 cm⁻¹ se décale vers 1454 cm⁻¹ ($\nu_{C=C}$ symétrique), valeur caractéristique du P3HT pur.

En ce qui concerne les bandes attribuées au PC₆₀BM, l'intensité de la bande à 526 cm⁻¹ diminue d'environ 10%, alors que celle de la bande à 1738 cm⁻¹ varie très peu. Des phénomènes similaires ont déjà été observés en spectroscopie Raman par *Jansssen et al.* lors d'une étude du recuit d'un mélange P3HT / PC₆₀BM. ^[56] Ces modifications avaient été attribuées par les auteurs à une réorganisation morphologique du système, conduisant à la formation de domaines de P3HT. Ils sont donc cohérents avec les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible.

Puis, au fur et à mesure de l'irradiation, on note une diminution de l'intensité de la bande à 526 cm⁻¹ (Figure 79). Celle-ci demeure toutefois très limitée (~ 3% après 10000 heures). Elle pourrait provenir de la saturation de certaines doubles liaisons du motif C₆₀. Aucune autre évolution n'est constatée. Les intensités respectives du signal relatif au groupement ester du PC₆₀BM ou aux

cycles thiophéniques du P3HT ne varient en effet pas significativement au cours des 10000 heures de vieillissement (Figure 79).

On en conclut donc que sur la période de temps étudiée :

- la structure chimique du P3HT n'évolue pas ;
- la partie C₆₀ du PC₆₀BM est très sensiblement affectée alors que le substituant ne l'est pas.

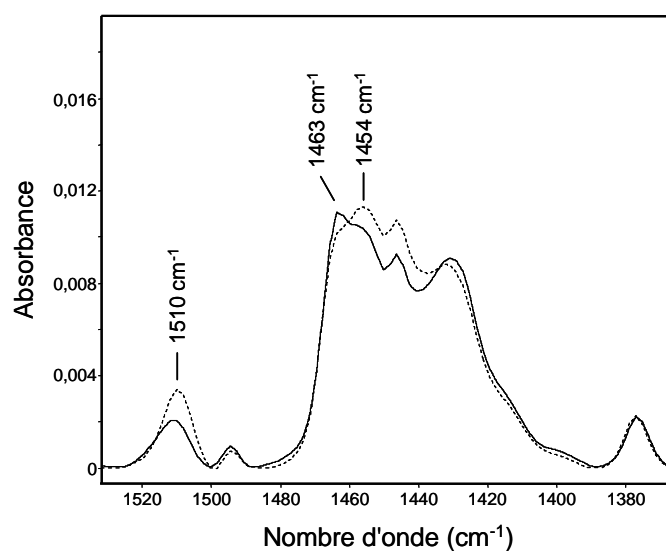


Figure 78. Evolutions du spectre IR du mélange P3HT / PC₆₀BM au cours des premières heures de la photolyse dans la zone de vibration caractéristique des cycles thiophéniques (—) 0 h ; (---) 100 h

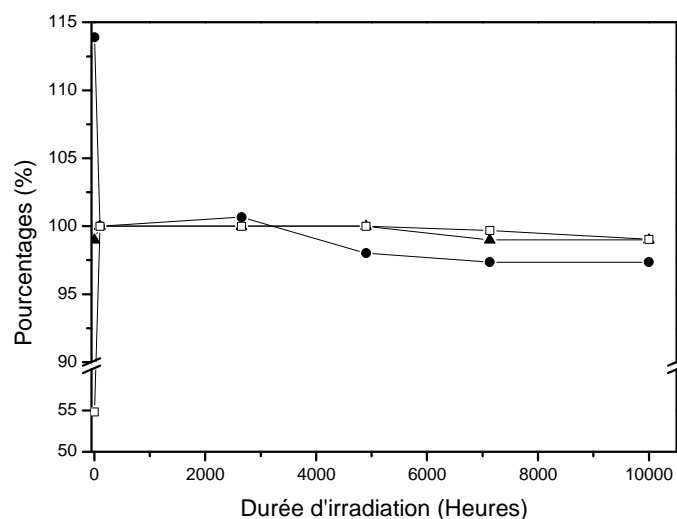


Figure 79. Cinétiques de photolyse du mélange P3HT / PC₆₀BM à $\lambda > 295$ nm et T = 60°C

Données normalisées par la valeur atteinte après réorganisation morphologique

(□) v_{C=C} P3HT (1510 cm⁻¹) ; (▲) v_{C=O} PC₆₀BM (1738 cm⁻¹) ; (●) squelette C₆₀ (526 cm⁻¹)

I.3. Rôle du PC₆₀BM

Afin d'étudier l'influence du PC₆₀BM sur la vitesse de dégradation du P3HT, les résultats obtenus au cours du vieillissement du mélange ont été comparés à ceux obtenus pour le P3HT seul (Figure 80).

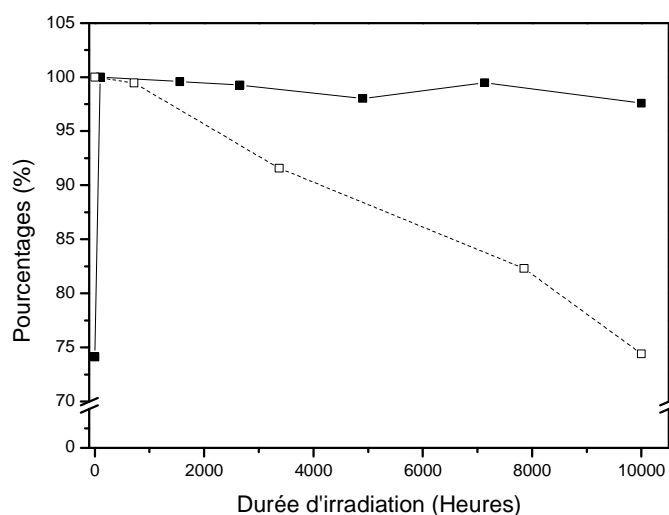


Figure 80. Influence du PC₆₀BM sur la vitesse de dégradation du P3HT au cours de la photolyse.

Evolutions normalisées de l'absorbance à 520 nm (□) P3HT seul ; (■) P3HT / PC₆₀BM

D'après ce graphe, il apparaît que la présence du PC₆₀BM ralentit nettement la dégradation du P3HT. Plusieurs propriétés du PC₆₀BM peuvent être à l'origine de ce résultat, qui est par ailleurs similaire à celui déjà reporté pour le mélange MDMO-PPV / PC₆₀BM. ^[149]

Premièrement, le PC₆₀BM désactive l'état excité singulet du P3HT par transfert électronique. Ceci constitue d'ailleurs l'un des principes de base du fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Cette désactivation est illustrée par le piégeage de la fluorescence du polymère en présence de PC₆₀BM (Figure 81). Les réactions photochimiques impliquant les états excités du P3HT sont donc inhibées en présence de PC₆₀BM.

Deuxièmement, à l'image du fullerène C₆₀, le PC₆₀BM agit comme un piège à radicaux. ^[189-191] Cette propriété peut être mise en évidence en comparant les vitesses de thermo-oxydation du P3HT seul et de son mélange avec le PC₆₀BM (Figure 82). On constate alors qu'en présence de PC₆₀BM la perte d'absorbance est moins rapide. Or, lors d'un vieillissement thermique, les états excités du polymère ne sont pas mis en jeu, et le ralentissement de la dégradation ne peut alors provenir que de la capacité du PC₆₀BM à piéger les radicaux formés. Des conclusions identiques avaient déjà été formulées pour le système MDMO-PPV / PC₆₀BM. ^[150]

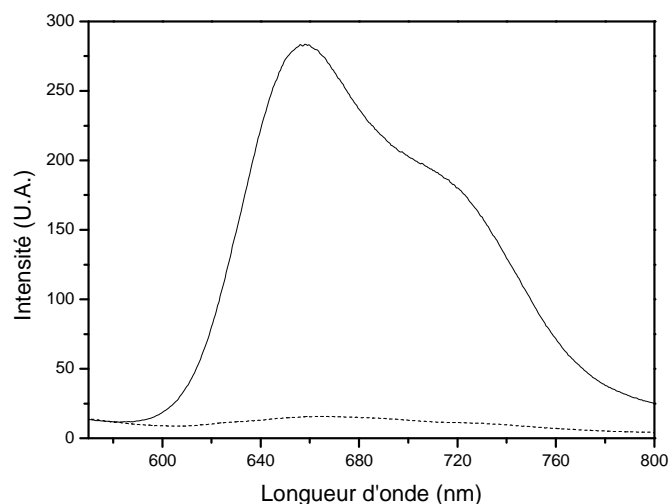


Figure 81. Mise en évidence de la désactivation de l'état singulet du P3HT par le PC₆₀BM

Spectres d'émission de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$)

(—) P3HT ; (---) P3HT / PC₆₀BM (non recuit)

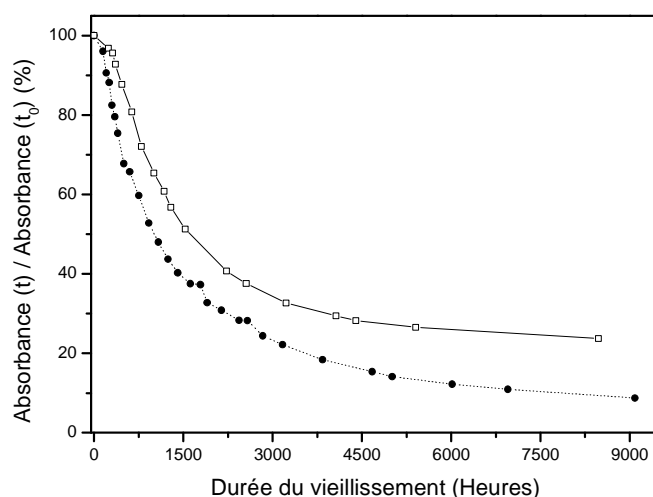


Figure 82. Influence du PC₆₀BM sur la vitesse de dégradation du P3HT au cours de la thermo-oxydation à 100°C. Evolutions normalisées de l'absorbance à 520 nm

(●) P3HT ; (□) P3HT / PC₆₀BM

Pour en revenir au cas du vieillissement photolytique, nous avons vu que la perte d'absorbance du P3HT pourrait provenir de la saturation des doubles liaisons des cycles thiophéniques suite à la migration de groupements alkyles (cf. chapitre 3, paragraphe II.3). En présence de PC₆₀BM, ces groupements alkyles pourraient réagir préférentiellement avec les insaturations du fullerène. Un tel mécanisme implique une diminution progressive des bandes IR caractéristiques du C₆₀, et donc de la bande à 526 cm⁻¹. Ceci a bien été observé (Figure 79), et on peut donc en conclure que

les propriétés de piège à radicaux du PC₆₀BM sont elles aussi probablement à l'origine de la stabilisation du P3HT.

A ces deux effets peut éventuellement se superposer l'effet de filtre interne du PC₆₀BM. Ce dernier possède en effet une absorbance relativement élevée, et particulièrement dans le domaine UV (Figure 74). Il peut donc absorber une partie du rayonnement incident, diminuant ainsi l'énergie lumineuse absorbée par le P3HT (effet filtre). La vitesse de dégradation du P3HT étant liée à l'intensité lumineuse absorbée, la présence du PC₆₀BM est donc à même de réduire cette vitesse. Ce troisième effet est cependant de faible ampleur en comparaison des deux autres.

I.4. Comparaison avec le mélange MDMO-PPV / PC₆₀BM

Le vieillissement du mélange MDMO-PPV / PC₆₀BM ayant déjà fait l'objet d'une étude dans les mêmes conditions d'irradiation, les données obtenues pour chacun des deux systèmes ont pu être comparées (Figure 83). Il faut préciser que dans le cas du mélange à base de MDMO-PPV, le rapport massique des deux constituants est de 1 pour 4 en faveur du PC₆₀BM. Cette valeur correspond au ratio optimal en terme de propriétés photovoltaïques. [41,65]

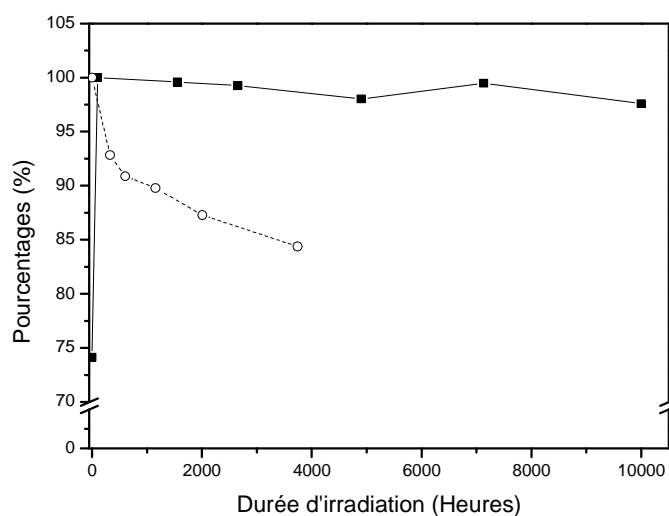


Figure 83. Evolutions normalisées de l'absorbance des mélanges X / PC₆₀BM au cours de la photolyse à $\lambda > 295$ nm et T = 60°C
 (■) X = P3HT – 520 nm ; (○) X = MDMO-PPV – 500 nm

En dépit d'un taux de PC₆₀BM nettement moindre, le mélange à base de P3HT s'avère plus stable que son homologue à base de MDMO-PPV. Pour ce dernier, on constate en effet une perte d'absorbance régulière, qui s'élève à environ 15% après 4000 heures d'irradiation. Dans le cas du mélange P3HT / PC₆₀BM, une perte d'absorbance inférieure à 3% est observée après une durée d'exposition deux fois et demie fois plus importante (10000 heures). Cette durabilité accrue du

mélange P3HT / PC₆₀BM s'explique de par la plus grande stabilité du P3HT (cf. chapitre 3 paragraphe II.4).

I.5. Bilan

D'après les résultats présentés, il apparaît donc que la présence de PC₆₀BM confère au système P3HT / PC₆₀BM une stabilité élevée en absence d'oxygène. Les données obtenues par spectroscopies UV-visible et IR indiquent en effet que la perte d'absorbance est extrêmement faible, et que la structure chimique des constituants du mélange n'évolue pas (P3HT) ou très peu (PC₆₀BM), même après 10000 heures d'irradiation.

II. VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE DE LA COUCHE ACTIVE SUR SUBSTRAT VERRE / ITO / PEDOT:PSS

Sachant que les constituants de la couche active possèdent une grande stabilité, nous devons maintenant analyser le comportement de cette couche au sein du dispositif. Ainsi, nous nous sommes attachés à caractériser l'évolution au cours du vieillissement :

- de l'absorbance UV-visible, qui traduit la capacité de la couche active à générer des excitons ;
- de la morphologie du mélange, qui affecte à la fois la formation des charges libres (dissociation des excitons) et le transport de ces dernières vers les électrodes.

Pour cela, des cellules photovoltaïques sans cathode ont été préparées en adaptant la taille des échantillons aux besoins de l'étude. La structure de ces échantillons est la suivante : Verre / ITO / PEDOT:PSS / Couche active.

Le choix de ne pas déposer de cathode sur la couche active a été motivé par des raisons pratiques. En effet, certaines caractérisations auraient été rendues beaucoup plus délicates, voire impossibles, en présence d'une électrode métallique. Ce choix est de plus justifié par les différents travaux portant sur l'évaluation de l'influence de la cathode sur la stabilité de la couche active. Les études publiées sur ce sujet montrent en effet que la présence de la cathode a pour effet de ralentir les changements morphologiques au sein de la couche active, sans pour autant les modifier. ^[63,101,106,107] Ce phénomène est expliqué par un effet de confinement lorsque le mélange donneur / accepteur se retrouve pris « en sandwich » entre deux électrodes rigides. Cet effet restreint la mobilité moléculaire au sein de la couche active et ralentit la migration du PC₆₀BM. ^[63]

En ce qui concerne notre étude, les phénomènes seront accélérés et la stabilité morphologique de la couche active sera donc minorée par rapport à la « réalité ».

Les premières expériences ont été menées sur des échantillons ayant les caractéristiques suivantes :

- recuit du PEDOT:PSS à 140°C pendant 30 minutes ;
- P3HT de type Rieke « E » ;
- rapport massique P3HT / PC₆₀BM égal à 1:1 ;
- solution à 14 g L⁻¹ de P3HT dans le chlorobenzène ;
- recuit de la couche active à 110°C pendant 5 minutes.

Pour une même durée d'irradiation, toutes les caractérisations ont été réalisées sur le même échantillon. Certaines de ces caractérisations étant destructives, un échantillon a donc été préparé pour chaque durée d'irradiation.

II.1. Suivi de l'absorbance UV-visible

Sachant que l'absorption d'un photon est l'étape initiale du processus de conversion photovoltaïque, la stabilité de l'absorbance au cours du temps est donc la première condition nécessaire au maintien du bon fonctionnement des cellules. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à suivre l'évolution de l'absorbance au cours du temps.

Avant vieillissement, le maximum d'absorbance se situe vers 500 nm et on retrouve sur les spectres les épaulements à 550 et 600 nm caractéristiques de domaines de P3HT très organisés. [158]

Pour une irradiation d'une durée de 500 ou 1000 heures (Figure 84), on observe une diminution de l'absorbance aux grandes longueurs d'onde ($\lambda > 550$ nm) et les épaulements deviennent moins marqués. Les spectres de différence permettent de révéler l'existence de deux minimums situés respectivement vers 560 et 610 nm (Figure 85). Ces valeurs sont assez proches des positions des épaulements observés sur les spectres initiaux. Les minimums observés sur les spectres de différence suggèrent donc qu'il y a une désorganisation des domaines de P3HT. En revanche, on note que l'absorbance au maximum augmente sensiblement après 500 ou 1000 heures de vieillissement. Ces résultats semblent indiquer que le vieillissement débute par une réorganisation de la couche sous l'effet de la température.

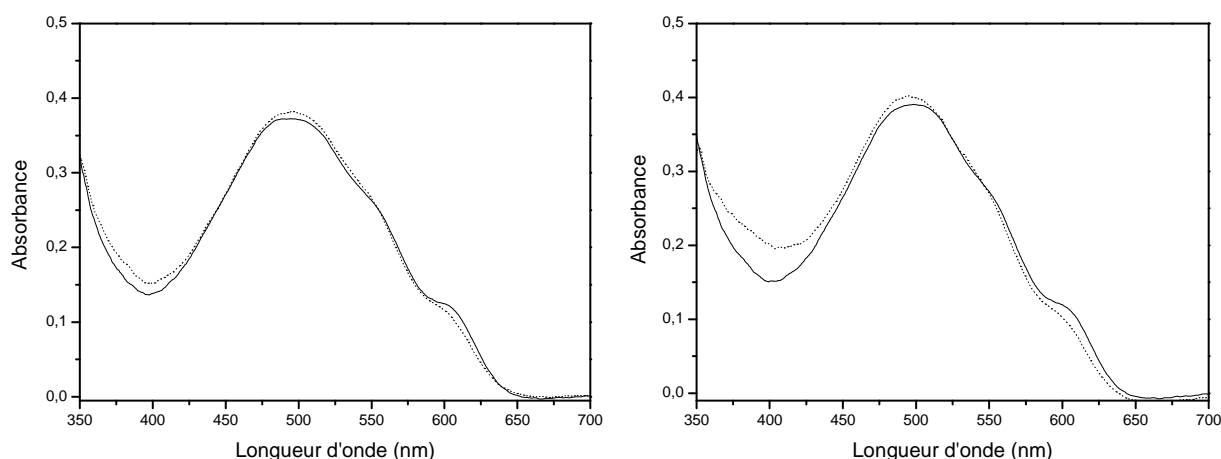


Figure 84. Evolution du spectre d'absorption UV-visible au cours de la photolyse

à $\lambda > 295$ nm et $T = 60^\circ\text{C}$

Gauche : (—) 0 h ; (---) 500 h / Droite : (—) 0 h ; (---) 1000 h

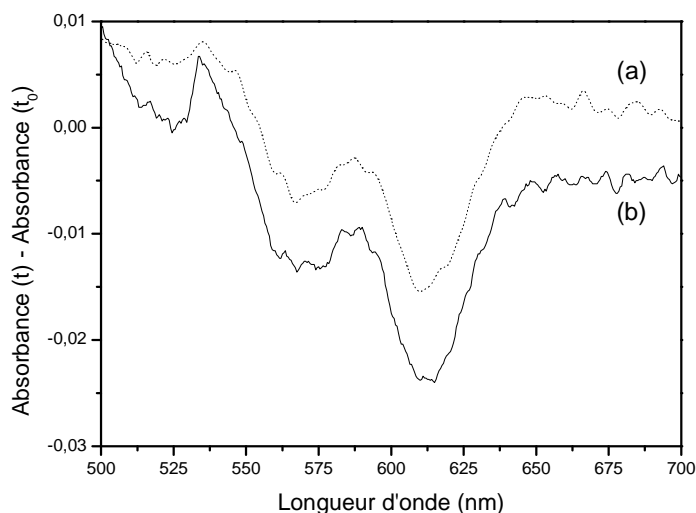


Figure 85. Evolution de l'absorption UV-visible du P3HT au cours de la photolyse dans la zone $500 < \lambda < 700$ nm. Soustraction entre le spectre de l'échantillon irradié et le spectre initial (a) 500 h ; (b) 1000 h

Pour des irradiations dont la durée excède 1000 heures (Figure 86), la perte d'absorbance n'est plus limitée à la seule zone des grandes longueurs d'onde ($\lambda > 550$ nm), puisqu'elle s'étend sur l'ensemble du domaine du visible ($\lambda > 400$ nm).

L'évolution de l'absorbance totale entre 400 et 650 nm est reportée sur la Figure 87. A titre de comparaison, les données obtenues dans le cas d'une irradiation sur substrat inerte ont été ajoutées. On se rend ainsi compte que, sur la plage considérée, environ 7 % de l'absorbance initiale est perdue après 6000 heures de photolyse. Or, quand le vieillissement est effectué sur substrat inerte la baisse est inférieure à 1% après 10000 heures (Figure 87). La perte observée ne peut donc pas être imputée à l'instabilité de la couche active en elle même. Elle est donc très probablement liée à la présence de la couche de PEDOT:PSS. Quelle que soit son origine, cette perte d'absorbance dans le domaine du visible va entraîner une réduction du nombre de photons absorbés et donc de la quantité d'excitons créés au sein de la couche active. En terme de propriétés d'usage, la densité de courant de court-circuit de la cellule sera plus faible, tout comme le rendement de photoconversion.

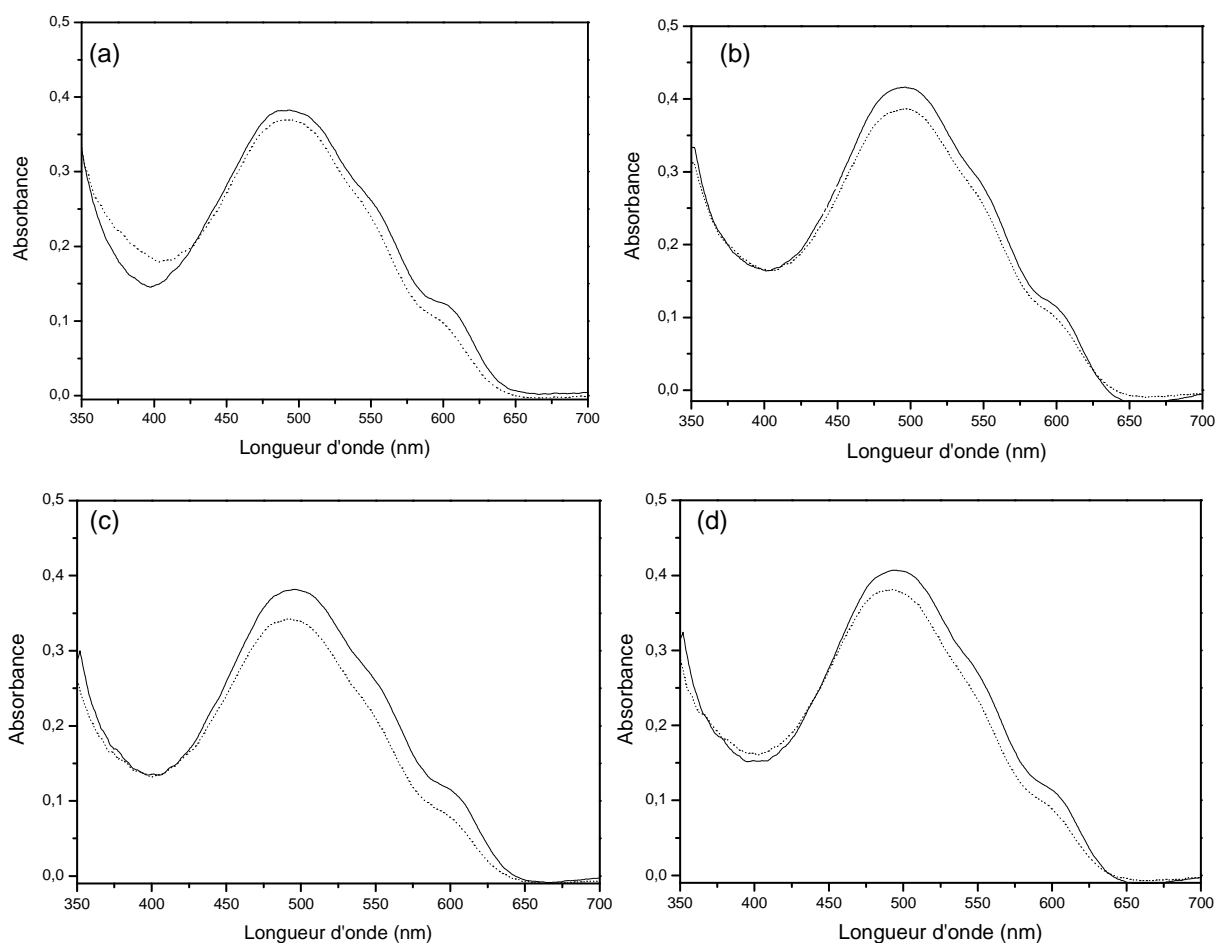


Figure 86. Evolution du spectre d'absorption UV-visible au cours de la photolyse

(a) : (—) 0 h ; (---) 2000 h ; (b) : (—) 0 h ; (---) 3000 h

(c) : (—) 0 h ; (---) 4500 h ; (d) : (—) 0 h ; (---) 6000 h

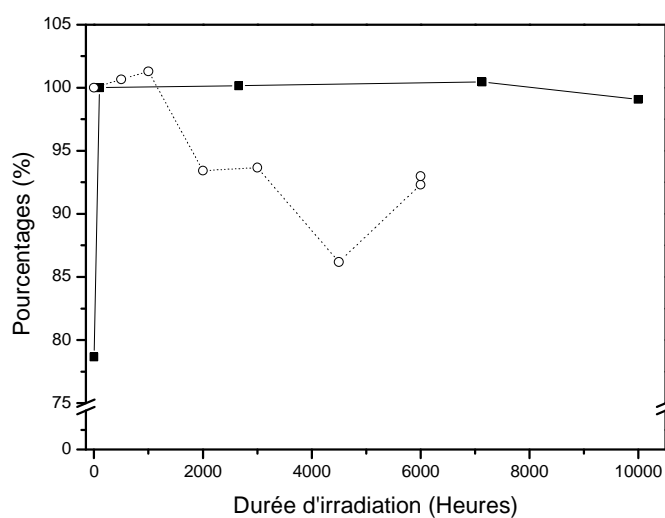


Figure 87. Evolution de l'absorbance du mélange P3HT / PC₆₀BM entre 400 et 650 nm au cours de la photolyse (■) Dépôt sur substrat inerte (KBr) ; (○) Dépôt sur Verre / ITO / PEDOT:PSS

II.2. Evolution du nombre de photons absorbés

Comme l'indique la Figure 88, la distribution du nombre de photons émis par le soleil (norme ASTM G173) est très inégale sur l'ensemble du domaine spectral. Par exemple, le nombre de photons émis est particulièrement important sur le domaine 500 – 800 nm. En terme de photons absorbés (et donc d'excitons générés), une perte d'absorbance à $\lambda > 500$ nm aura donc un effet beaucoup plus néfaste qu'une perte d'absorbance vers 400 nm.

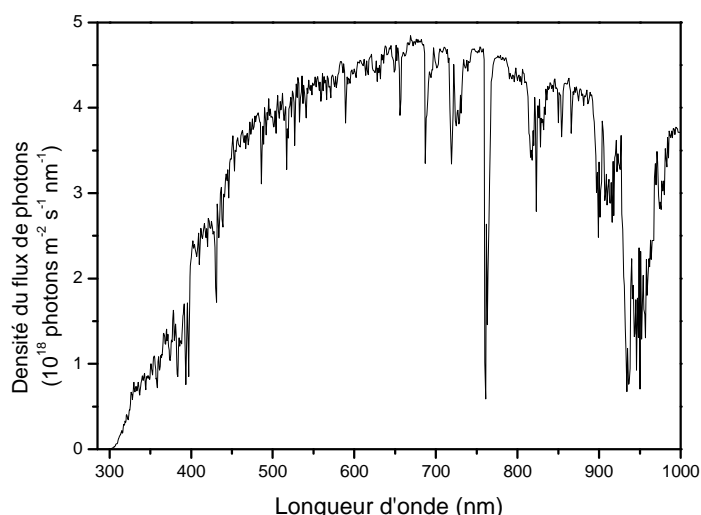


Figure 88. Répartition spectrale de la densité du flux de photons pour une irradiation de type AM 1.5G (Norme ASTM G173)

Afin de prendre en compte cet aspect, et d'estimer la perte engendrée, le nombre de photons absorbés sur le domaine 400 – 650 nm a été calculé pour différentes durées d'irradiation. D'après la loi de Beer-Lambert, on sait que pour une longueur d'onde λ , on a :

$$\left(\frac{I_t}{I_0} \right)_\lambda = 10^{-A_\lambda}$$

avec : - I_0 , l'intensité lumineuse incidente ;
 - I_t , l'intensité lumineuse transmise ;
 - A_λ , l'absorbance.

Avec I_a , l'intensité lumineuse absorbée, on a : $I_t = I_0 - I_a$

d'où
$$\left(\frac{I_a}{I_0} \right)_\lambda = 1 - 10^{-A_\lambda} \quad (1)$$

et
$$\left(\frac{N_a}{N_0} \right)_\lambda = 1 - 10^{-A_\lambda} \quad (2)$$

avec : - N_0 , le nombre de photons incidents ;
- N_a , le nombre de photons absorbés.

Soit N_a^{Tot} , le nombre total de photons absorbés entre 400 et 650 nm. On a :

$$N_a^{Tot} = \sum_{\lambda=400}^{650} N_a^\lambda \quad (3)$$

En reportant (2) dans (3) on obtient finalement :

$$N_a^{Tot} = \sum_{\lambda=400}^{650} N_0^\lambda \times (1 - 10^{-A_\lambda})$$

N_a^{Tot} est alors calculé pour chaque durée d'irradiation. Pour cela, A_λ est directement extrait du spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon au temps t et, pour N_0^λ , on utilise la norme ASTM G173 relative au spectre d'émission AM 1.5G. Chaque valeur de N_a^{Tot} est ensuite normalisée par la valeur à $t = 0$. Et, enfin, on trace le pourcentage de perte en fonction du temps d'irradiation (Figure 89) :

$$P(t) = 100 - \frac{(N_a^{Tot})_t}{(N_a^{Tot})_{t=0}}$$

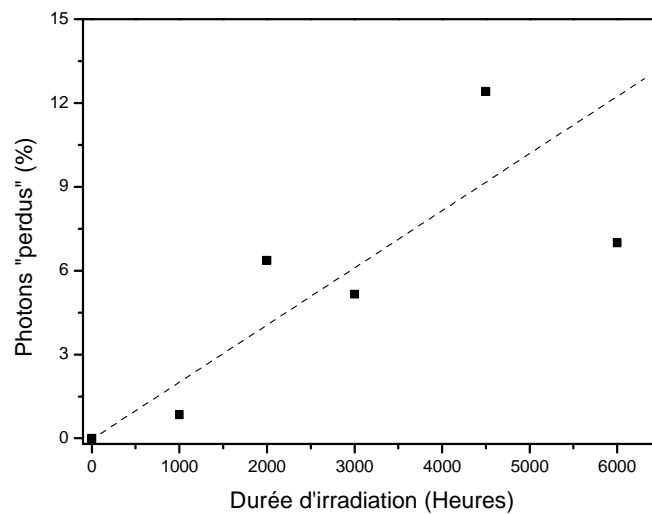


Figure 89. Evolution du pourcentage de photons « perdus » au cours de la photolyse

Ainsi, on observe qu'après 6000 heures d'irradiation, la quantité de photons absorbés par la couche active est environ 7% plus faible que la quantité initiale. En terme de propriétés photovoltaïques, ceci devrait se traduire par une baisse de 7% de la densité de courant de court-circuit, et donc du rendement de photoconversion.

II.3. Suivi de la morphologie

Une fois le photon absorbé et la paire électron – trou créée, il faut que cette dernière diffuse jusqu'à une interface P3HT / PC₆₀BM où elle pourra être dissociée. Puis, les charges libres formées doivent encore rejoindre les électrodes pour y être extraites. Or, l'efficacité de chacune de ces étapes est étroitement liée à la morphologie de la couche active. On sait par exemple que la longueur de diffusion d'un exciton est au maximum de 15 nm.^[13] Une trop grande séparation de phases entre les deux constituants du mélange est donc extrêmement défavorable en ce qui concerne la dissociation des excitons. De même, il est bien établi que la présence de réseaux très organisés de P3HT et de PC₆₀BM favorise le transport des charges jusqu'aux électrodes.^[52] Afin de garantir la pérennité des propriétés photovoltaïques des cellules, il est donc indispensable que le mélange conserve une structuration aussi proche que possible de celle obtenue après le recuit.

Par des observations combinées de microscopies optiques et de microscopies électroniques nous avons suivi les évolutions morphologiques résultant de l'irradiation des échantillons.

II.3.1. Evolution du multi-couches

Pour commencer, la structure du multi-couches Verre / ITO / PEDOT:PSS / Couche active a été analysée tout au long du vieillissement. Pour cela, nous avons analysé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) la tranche d'échantillons préalablement clivés. Ainsi, nous avons pu étudier l'agencement des couches, et observer si ces dernières s'interpénétraient au cours du vieillissement. Cette technique permet en outre de caractériser la structure de la couche active, et par exemple de révéler la présence de larges domaines de PC₆₀BM.^[192]

La Figure 90 présente deux clichés réalisés avant vieillissement. Comme on pouvait s'y attendre, l'échantillon est constitué d'un empilement de couches parallèles les unes aux autres. Les épaisseurs des couches d'ITO, de PEDOT:PSS et du mélange P3HT / PC₆₀BM sont respectivement de 175, 40 et 85 nm. Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures effectuées en profilométrie d'une part, et avec les données commerciales des substrats Verre / ITO d'autre part.

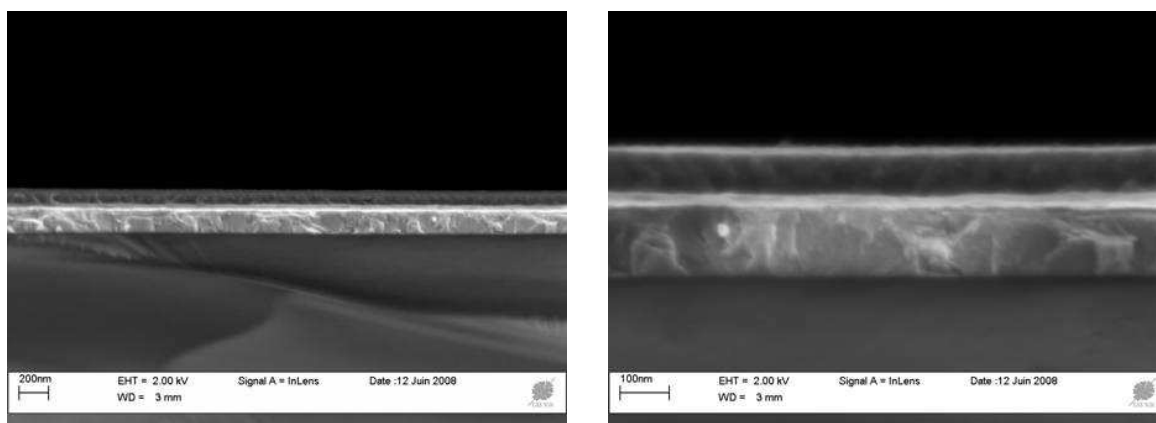


Figure 90. Clichés MEB de la tranche d'un échantillon avant vieillissement
Gauche : x 30K ; Droite : x 100K

Après 1000, voire 3000 heures d'irradiation, toutes les couches demeurent bien visibles et la structuration du mélange P3HT / PC₆₀BM semble assez peu affectée (Figure 91). On note cependant l'apparition d'agrégats sphériques à la surface supérieure de la couche active ainsi que la formation d'une « peau » de quelques nanomètres sur cette même surface.

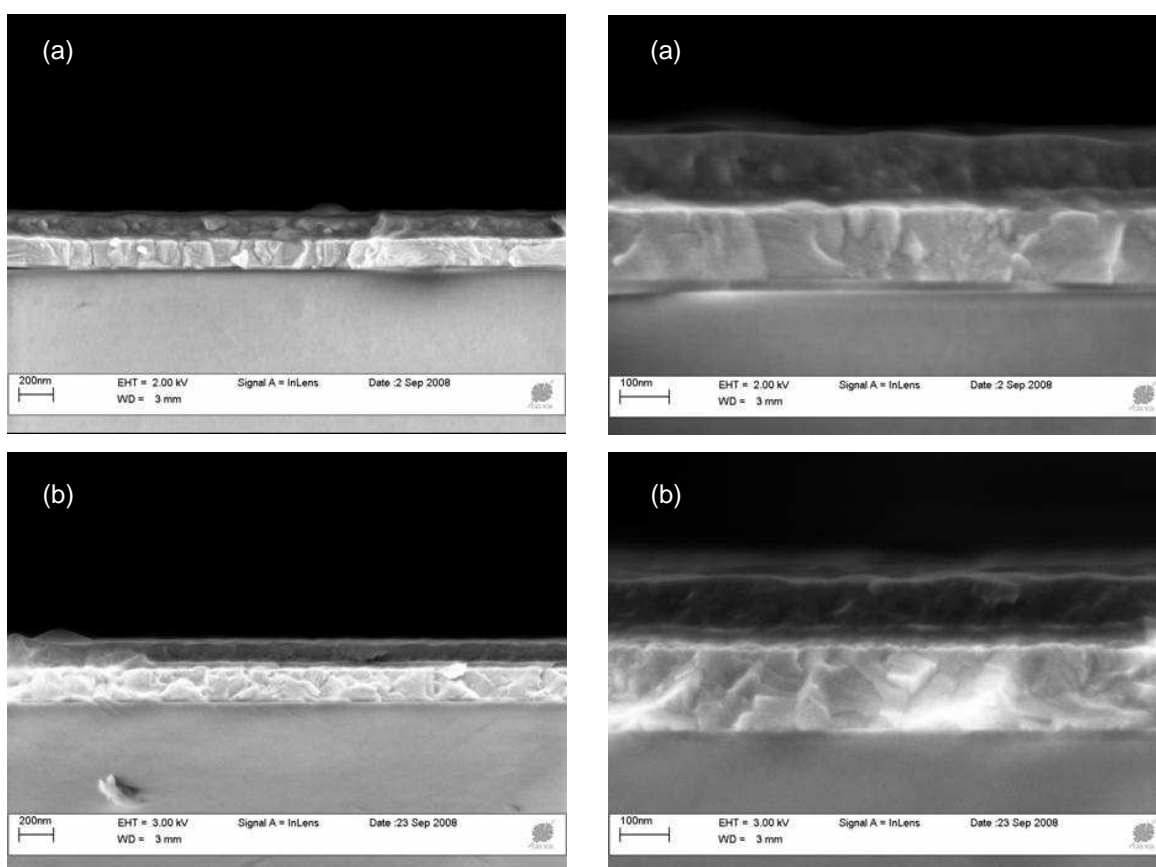
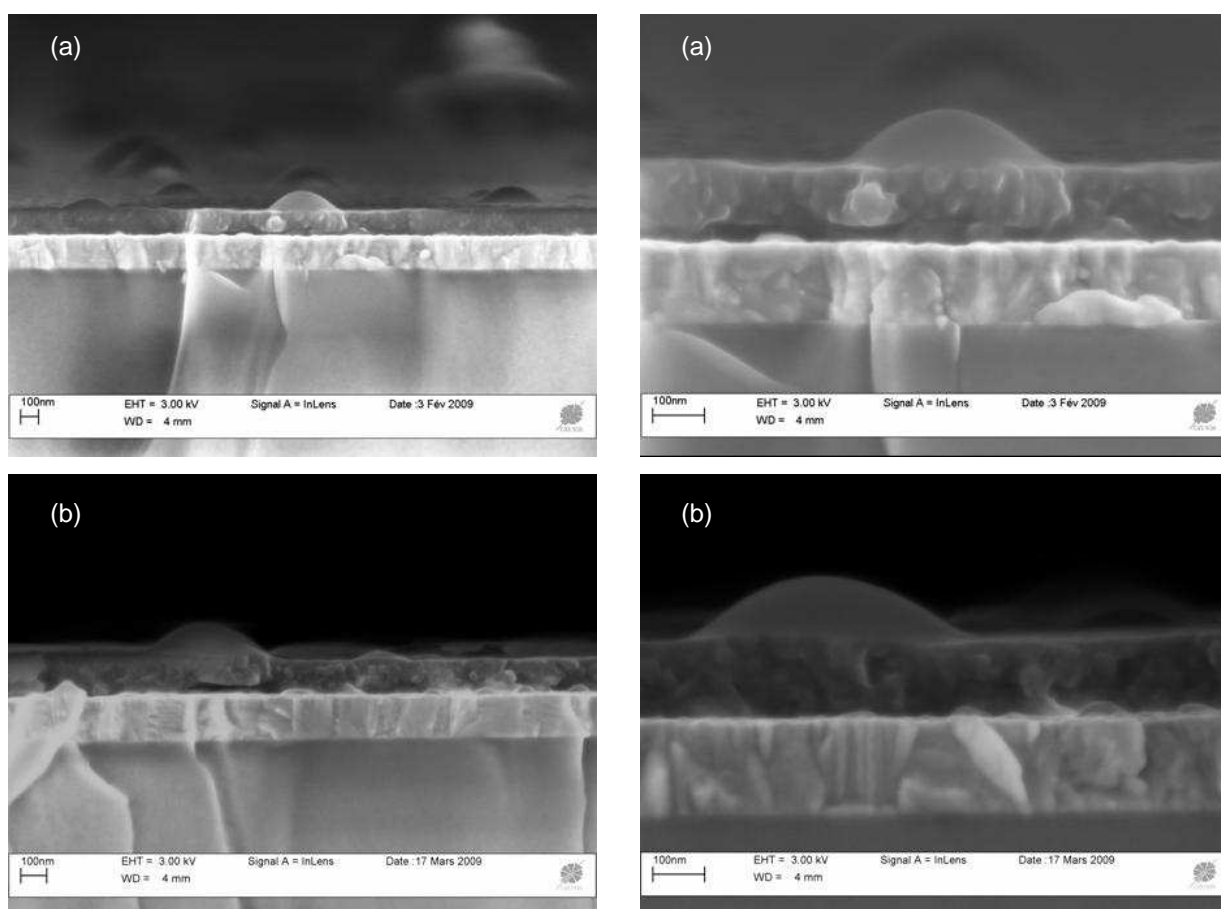


Figure 91. Clichés MEB de la tranche d'un échantillon après (a) 1000 h et (b) 3000 h de photolyse
Gauche : x 35K ; Droite : x 100K

Les agrégats se développent ensuite de façon très importante comme le montrent les clichés pris après 4500 et 6000 heures de vieillissement (Figure 92). A terme, leur diamètre atteint 500 nm pour une hauteur de 80 nm, soit autant que l'épaisseur de la couche active avant vieillissement. *Hoppe et al.* avaient observé des structures *a priori* similaires dans le cas de mélanges MDMO-PPV / PC₆₀BM contenant de forts taux de fullerène. ^[66] Leur présence avait été attribuée à la formation de larges domaines de PC₆₀BM. D'autre part, il devient presque impossible de distinguer la limite entre le PEDOT:PSS et le mélange actif au-delà de 4500 heures. Ces modifications indiquent donc que la morphologie de l'échantillon est très affectée lors d'un vieillissement prolongé.



**Figure 92. Clichés MEB de la tranche d'un échantillon après (a) 4500 h et (b) 6000 h de photolyse
Gauche : x 35K ; Droite : x 100K**

II.3.2. Etude de la couche active

Après cette caractérisation de la tranche des échantillons, nous nous sommes focalisés sur l'évolution de la couche active à différentes échelles.

II.3.2.1 Caractérisation par microscopies optiques

La Figure 93 présente différents clichés de microscopie optique en lumière blanche pris au cours du vieillissement. Dès 1000 heures d'irradiation, des particules sombres de quelques microns apparaissent sur les clichés (Figure 93 (b)). Celles-ci deviennent ensuite de plus en plus nombreuses, si bien qu'après plusieurs milliers d'heures d'exposition, la surface des échantillons apparaît extrêmement dégradée (Figure 93 (d) et (e)).

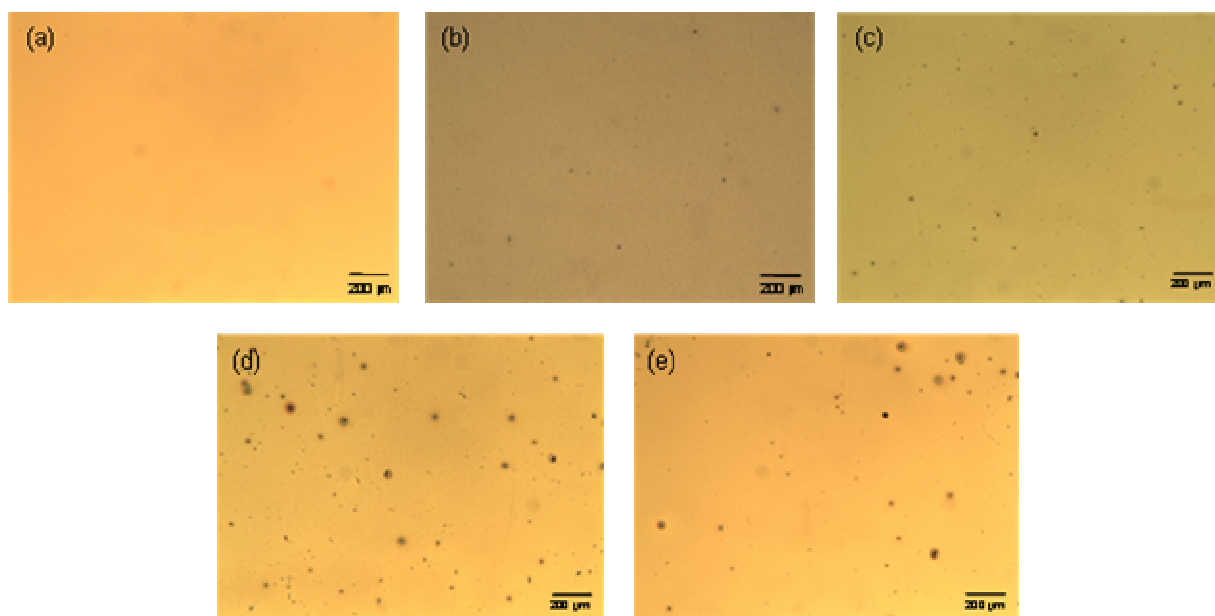


Figure 93. Clichés de microscopie optique en lumière blanche après différentes durées de photolyse
(a) 0 h ; (b) 1000 h ; (c) 3000 h ; (d) 4500 h ; (e) 6000 h

On pourrait alors penser qu'il s'agit d'agrégats de PC₆₀BM formés par migration du fullerène au sein de la matrice polymère sous l'effet de la température. Afin de confirmer ou non cette hypothèse, des analyses de microscopie de fluorescence ont été réalisées. Puisque le P3HT émet une fluorescence intense, cette technique permet de révéler l'existence de domaines de fullerène dont la taille excède quelques microns. Pour illustrer ceci, un échantillon « témoin » a été recuit à 100°C sous vide pendant 100 heures de manière à provoquer une large séparation de phases. La Figure 94 présente les images prises sur cet échantillon. La formation de larges domaines sombres apparaît alors très clairement (Figure 94). Afin de vérifier leur composition chimique respective, les spectres d'émission de fluorescence des zones 1 et 2 (Figure 94) ont été enregistrés

($\lambda_{exc} = 405$ et 436 nm) puis comparés à ceux du P3HT et du PC₆₀BM purs (Figure 95). On note alors que le spectre d'émission de la matrice se superpose quasiment avec celui du P3HT ($\lambda_{em} \sim 625$ et 660 nm), alors que celui des domaines sombres ressemble à celui du PC₆₀BM ($\lambda_{em} \sim 690$ nm). Ces analyses confirment que ces domaines sont des agrégats de PC₆₀BM dispersés au sein d'une matrice riche en P3HT (Figure 95).

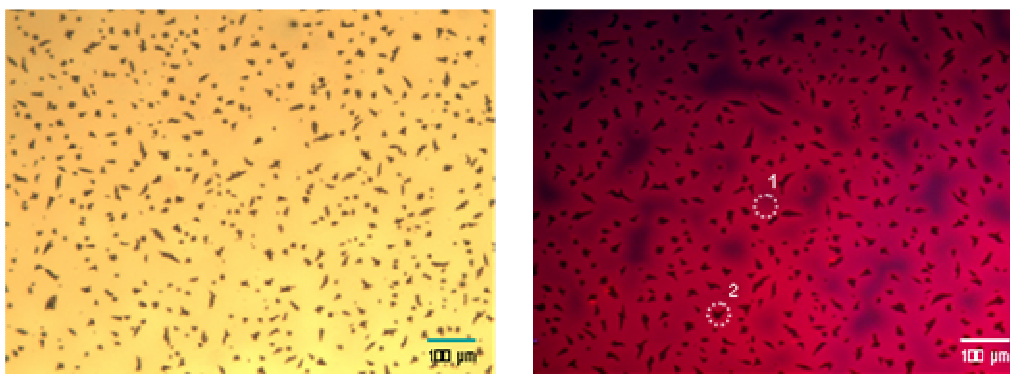


Figure 94. Clichés d'un échantillon recuit 100 heures à 100°C

Gauche : microscopie optique en lumière blanche

Droite : micro-fluorescence ($\lambda_{exc} = 405$ et 436 nm)

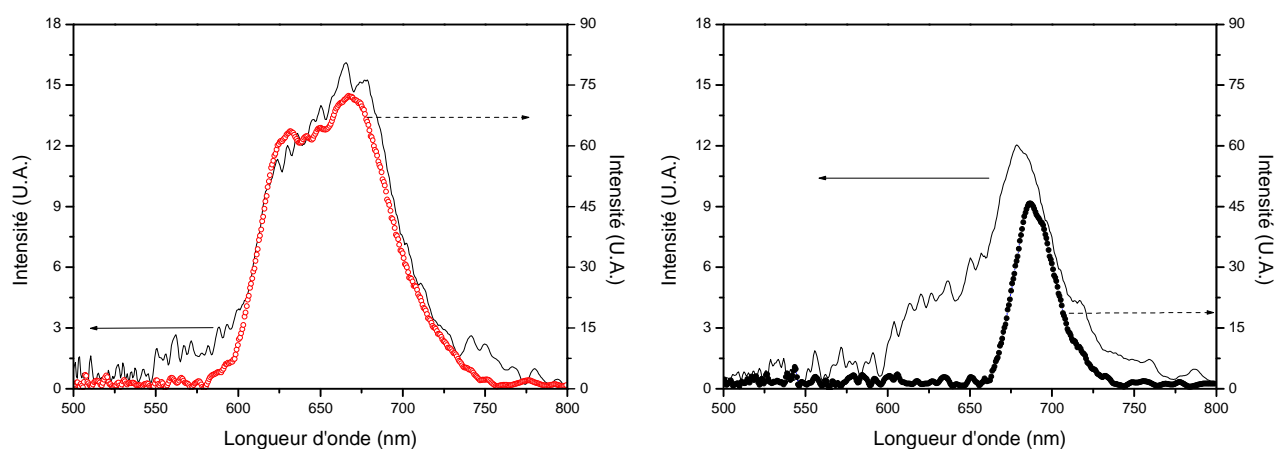
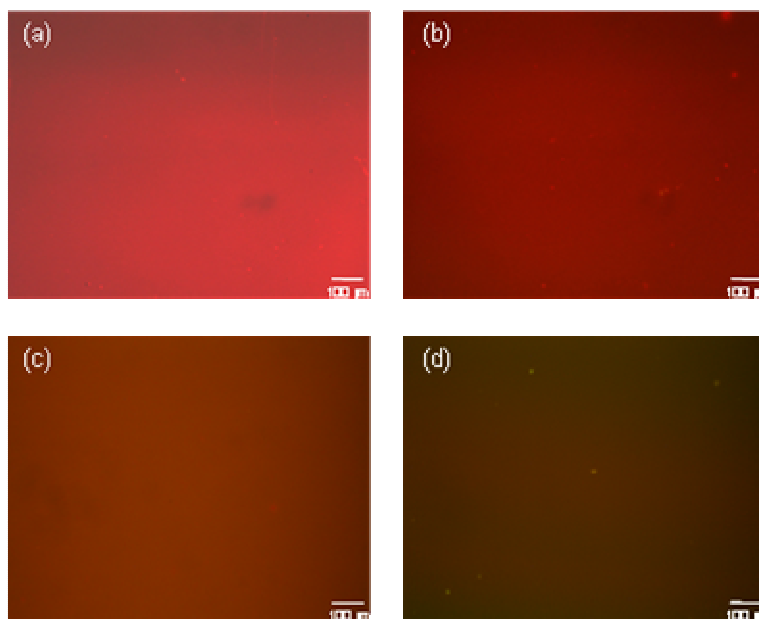


Figure 95. Comparaison des spectres d'émission de fluorescence de différentes zones de l'échantillon recuit 100 heures à 100°C avec les spectres du P3HT et du PC₆₀BM purs

Gauche : (—) zone 1 ; (o) P3HT pur / Droite : (—) zone 2 ; (●) PC₆₀BM pur

Dans le cas d'un vieillissement photochimique à 60°C les clichés réalisés sont très nettement différents (Figure 96). En effet, on n'observe pas de larges domaines sombres de PC₆₀BM. Ainsi, on en conclut que les particules précédemment observées par microscopie optique en lumière blanche ne sont pas des agrégats de PC₆₀BM. A cette échelle, il n'y a donc pas de séparation de phases entre le P3HT et le PC₆₀BM.



**Figure 96. Clichés de micro-fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ et 436 nm) après différentes durées de photolyse
(a) 1000 h ; (b) 3000 h ; (c) 4500 h ; (d) 6000 h**

Concernant l'apparition des particules, un phénomène similaire a déjà été reporté par *Norrman et al.* [84] L'analyse chimique de ces particules par spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol (TOF-SIMS) a révélé qu'elles étaient issues de la dégradation du polystyrène sulfonate (PSS). Il semble possible que dans notre cas, les particules observées proviennent de la dégradation de la couche de PEDOT:PSS.

II.3.2.2 Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission

L'examen par microscopie optique des échantillons n'ayant pas révélé de séparation de phases entre le P3HT et le PC₆₀BM, nous avons ensuite analysé la couche active par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Cette technique beaucoup plus résolutive nous a permis de sonder la morphologie du mélange à une échelle beaucoup plus fine. Il convient d'ajouter que ces analyses ont été réalisées sur des films P3HT / PC₆₀BM « libres » puisque le PEDOT:PSS a été dissous dans l'eau déionisée ultra-pure afin de récupérer la couche active par flottaison.

Avant vieillissement (Figure 97), on note la présence de fibrilles de P3HT uniformément dispersées au sein du film. Ces fibrilles apparaissent plus claires sur les images en raison de la plus faible densité du P3HT par rapport au PC₆₀BM ($1,10 \text{ g cm}^{-3}$ contre $1,50 \text{ g cm}^{-3}$). [52] En revanche, les images ne révèlent pas la présence de domaines de PC₆₀BM. Ces observations sont conformes à celles décrites dans la littérature. [59,79,193]

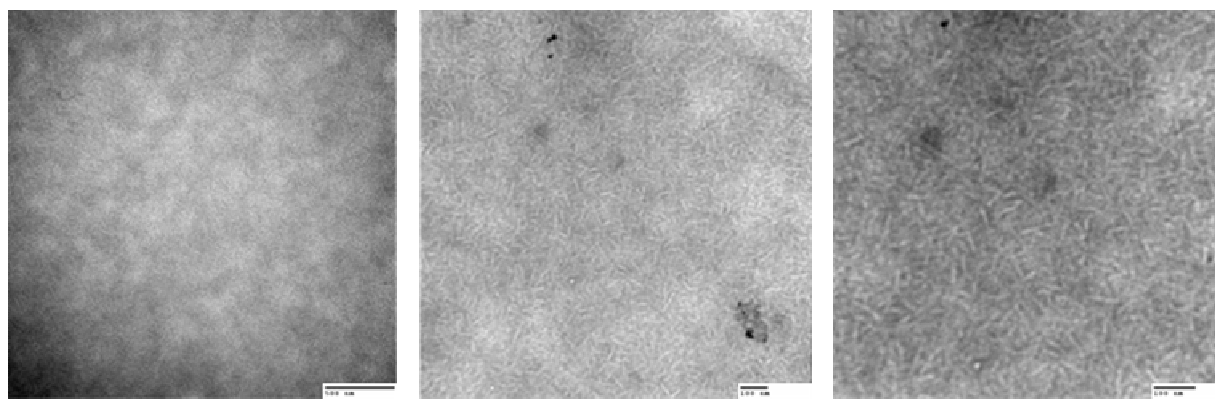


Figure 97. Clichés MET de la couche active d'un échantillon avant vieillissement

Gauche : x 50K ; Centre : x 100K ; Droite : x 150K

Après 1000 heures d'irradiation, on ne note une nouvelle fois que de légères modifications sur les clichés obtenus (Figure 98). Les fibrilles demeurent bien visibles, et on ne détecte toujours pas de larges domaines de PC₆₀BM.

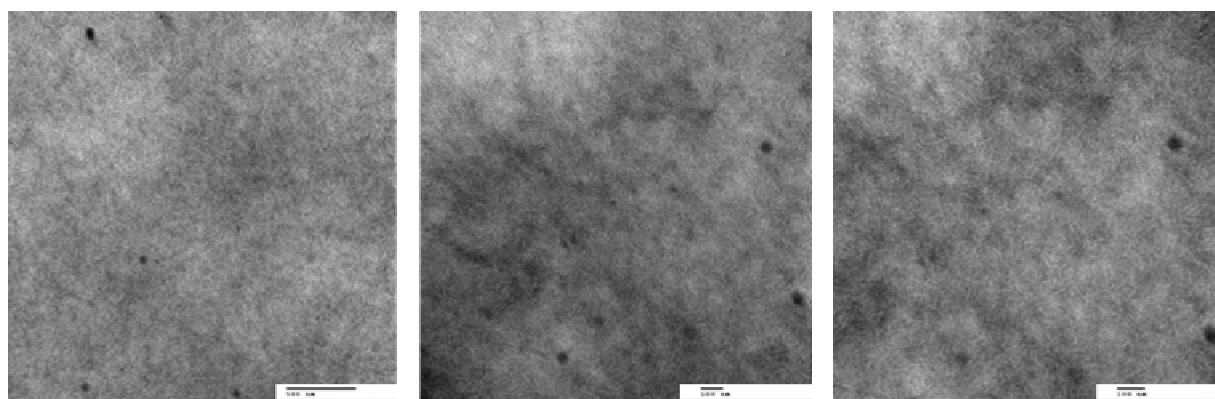


Figure 98. Clichés MET de la couche active d'un échantillon après 1000 h de photolyse

Gauche : x 50K ; Centre : x 80K ; Droite : x 100K

En revanche, la morphologie évolue de façon très importante après 3000 heures de vieillissement (Figure 99). On remarque alors l'apparition simultanée de zones très claires et de zones sombres, tandis qu'on ne distingue plus les fibrilles de P3HT. Plusieurs hypothèses peuvent être émises concernant l'origine de ces zones claires, et donc de faible densité. Premièrement, il pourrait s'agir de domaines très riches en P3HT dont la densité est inférieure au PC₆₀BM. Leur présence pourrait aussi éventuellement s'expliquer par la diffusion puis l'agglomération de chaînes de PSS au sein de la couche active. Il faut en effet rappeler que ce polymère est hydrosoluble et que les échantillons doivent être immergés dans l'eau afin de décoller le film à analyser. Les « îlots » de PSS formés pourraient être dissous lors de cette opération, ce qui se traduirait par l'apparition de lacunes. Sur les clichés MEB précédemment présentés on note d'ailleurs la présence de « trous »

au niveau de la couche de PEDOT:PSS après 4500 et 6000 heures de vieillissement (Figure 92), ce qui suggère une diffusion de cette couche.

Concernant les zones sombres, donc de forte densité, elles pourraient correspondre à des domaines de PC₆₀BM. Au cours d'une étude concernant le système MDMO-PPV / PC₆₀BM, *Yang et al.* avaient également observé des zones sombres sur leurs clichés MET dont la taille augmentait avec la quantité de PC₆₀BM présente dans le mélange.^[101] En raison de la densité plus élevée du fullerène, et sur la base de clichés de diffraction électronique,^[194] ces zones avaient alors été identifiées comme étant des domaines de PC₆₀BM.

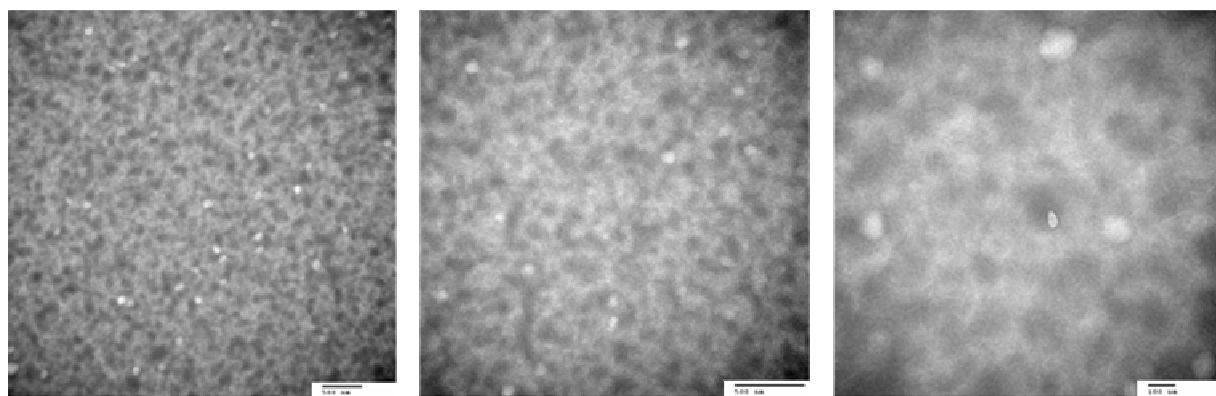


Figure 99. Clichés MET de la couche active d'un échantillon après 3000 h de photolyse

Gauche : x 30K ; Centre : x 50K ; Droite : x 100K

Lorsque le vieillissement est prolongé jusqu'à 6000 heures, les zones sombres se multiplient et leur taille augmente (Figure 100). Les plus grandes atteignent 500 nm, soit la taille des agrégats observés au MEB.

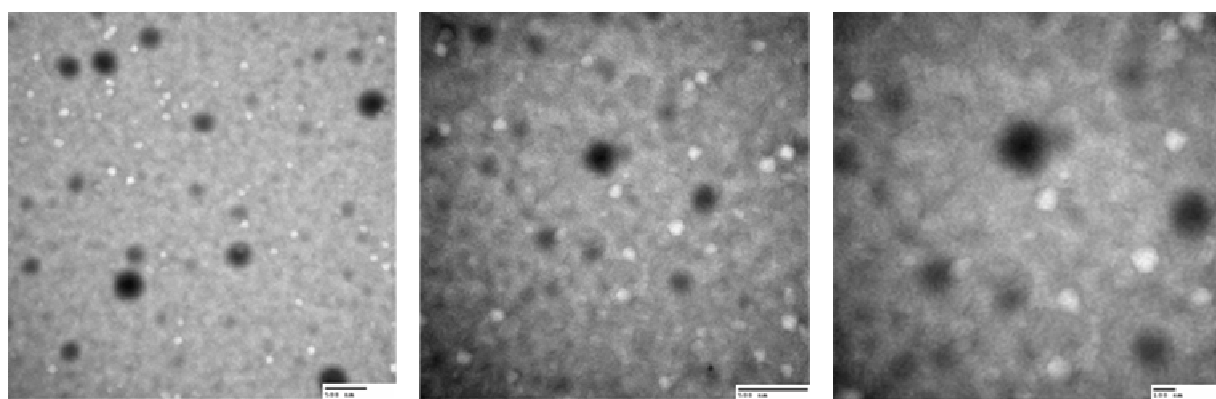


Figure 100. Clichés MET de la couche active d'un échantillon après 6000 h de photolyse

Gauche : x 30K ; Centre : x 50K ; Droite : x 80K

La composition chimique de ces zones a ensuite été analysée par spectrométrie dispersive en énergie (EDX). Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que les domaines sombres étaient deux

fois plus riches en oxygène que la matrice. Ceci tend à confirmer que ces domaines sont majoritairement composés de PC₆₀BM.

L'ensemble des résultats obtenus indique que le vieillissement photochimique à 60°C provoque une séparation de phases entre le P3HT et le PC₆₀BM. On en déduit que la morphologie de la couche active atteinte après le recuit est instable à long terme, comme l'ont prédit *Zhao et al.* [105]

A partir d'analyses DSC, ces auteurs ont en effet estimé que la température de transition vitreuse d'un mélange P3HT / PC₆₀BM (1:1) se situe autour de 40°C, soit 20°C de moins que la température des expériences de vieillissement réalisées ici. Sous l'effet de la température, il va donc y avoir migration du fullerène au sein de la matrice polymère. A terme, des domaines de PC₆₀BM dont la taille peut atteindre 500 nm sont formés. Dans le même temps, les « amas » de P3HT vont eux aussi devenir de plus en plus grands. Or, il est généralement admis que la taille de ces domaines ne doit pas dépasser 20 nm afin que chaque exciton puisse atteindre une interface avant de se recombiner. Dans le cas présent, de nombreux excitons seront donc « perdus » puisque la séparation de phases a lieu sur une échelle beaucoup plus grande.

Pour finir, il est intéressant d'ajouter que la T_g relativement basse du mélange P3HT / PC₆₀BM s'explique par la présence du groupement *hexyle* sur le noyau thiophénique du P3HT qui confère une certaine « souplesse » à la chaîne macromoléculaire. Au cours du chapitre précédent, nous avons mis en évidence que c'est ce même groupement qui est à l'origine de la dégradation photochimique du P3HT. La chaîne alkyle induit donc à la fois la photo-dégradation du polymère seul et la séparation de phases P3HT / PC₆₀BM. Sa présence est toutefois indispensable puisque sans elle le polymère est insoluble.

II.4. Bilan

Le vieillissement photochimique à 60°C du mélange P3HT / PC₆₀BM déposé sur PEDOT:PSS se traduit par de très importantes modifications. Quatre phénomènes principaux ont été mis en évidence :

- une diminution de l'absorbance dans le visible ;
- la formation de larges domaines de fullerène au sein de la couche active ;
- l'apparition de zones de faible densité dans la couche active ;
- la formation d'agrégats dont la taille dépasse largement le micron.

Les deux premiers phénomènes auront un impact négatif respectivement sur la création et la dissociation des excitons. Il paraît aussi très probable que le transport des charges libres vers les électrodes sera affecté par les évolutions morphologiques constatées. Il est par exemple bien connu que la présence de domaines très organisés de P3HT améliore le transport des trous. [28]

Ainsi, la désorganisation de la couche active et la disparition des fibrilles de polymère risquent de réduire la mobilité des trous. Le nombre de charges positives extraites à l'anode devrait donc être plus faible.

III. INFLUENCE DES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA COUCHE ACTIVE

A présent, sur la base des résultats déjà obtenus, nous allons tenter d'évaluer l'influence de la mise en œuvre des cellules sur le vieillissement de la couche active. Pour cela, différentes modifications ont été apportées au protocole de préparation des échantillons.

III.1. Influence de la température de recuit du PEDOT:PSS

Comme nous venons de le voir, la présence de PEDOT:PSS semble avoir un impact négatif sur la stabilité du mélange P3HT / PC₆₀BM. Nous avons donc comparé les cinétiques de dégradation de deux séries d'échantillons, différenciées seulement par la température du recuit de la couche de PEDOT:PSS (140 ou 180°C). Dans les deux cas, la couche active avait les caractéristiques suivantes :

- P3HT de type Rieke « E » ;
- rapport massique P3HT / PC₆₀BM égal à 1:1 ;
- solution à 14 g L⁻¹ de P3HT dans le chlorobenzène ;
- recuit de la couche active à 110°C pendant 5 minutes.

Les échantillons pour lesquels la couche de PEDOT:PSS a été recuite à 140°C (respectivement 180°C) seront notés P140 (respectivement P180).

III.1.1. Suivi de l'absorbance UV-visible

La Figure 101 présente les spectres d'absorption UV-visible d'échantillons P180 enregistrés après 2000 et 4500 heures de vieillissement. L'évolution de l'absorbance entre 400 et 650 nm au cours du vieillissement est quant à elle donnée sur la Figure 102. Les résultats précédemment obtenus pour la série P140 ont été ajoutés.

On se rend alors bien compte que pour une durée d'irradiation identique, les modifications sont nettement moins importantes pour la série P180. Ainsi, lorsque le recuit du PEDOT:PSS est réalisé à 180°C, la perte d'absorbance dans le domaine du visible est quasiment nulle après 4500 heures en enceinte. Dans le cas de la série P140, la diminution constatée est donc la conséquence d'une température de recuit trop faible de la couche de PEDOT:PSS.

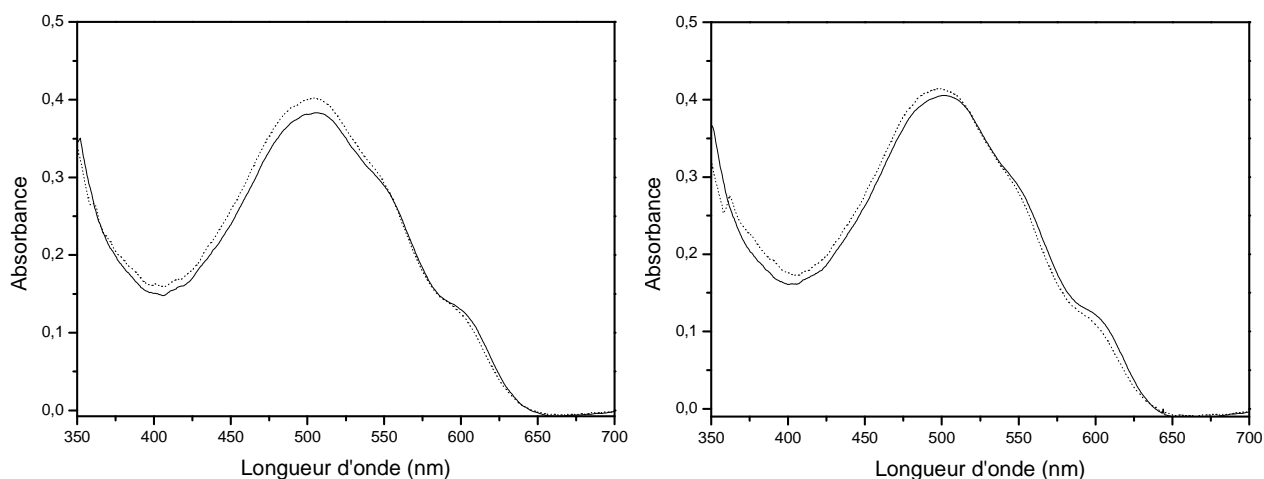


Figure 101. Evolution du spectre d'absorption UV-visible d'échantillons P180 au cours de la photolyse à $\lambda > 295$ nm et $T = 60^\circ\text{C}$

Gauche : (—) 0 h ; (---) 2000 h / Droite : (—) 0 h ; (---) 4500 h

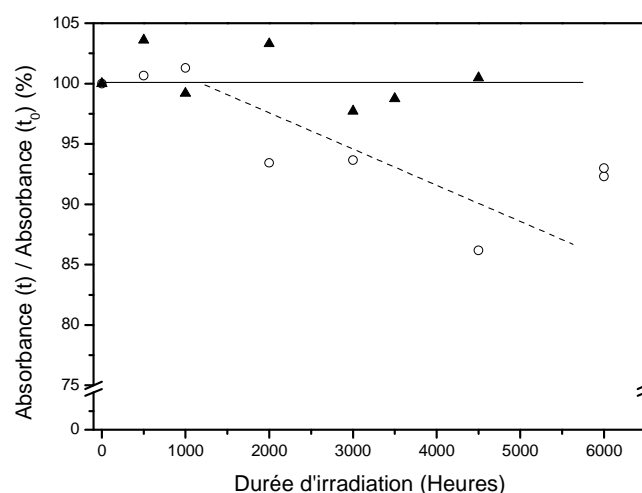


Figure 102. Influence de la température de recuit du PEDOT:PSS sur l'évolution de l'absorbance entre 400 et 650 nm au cours de la photolyse

(○) $T = 140^\circ\text{C}$; (▲) $T = 180^\circ\text{C}$

Comme pour la série P140 (cf. paragraphe II.2), l'évolution du nombre de photons absorbés au cours du vieillissement a été suivie. Dans le cas des échantillons P180, le nombre de photons absorbés après 4500 heures de vieillissement est quasiment identique à la valeur avant vieillissement. La perte constatée n'est en effet que de 0,7 %, et est donc vingt fois plus faible que dans le cas de la série P140 (Figure 103).

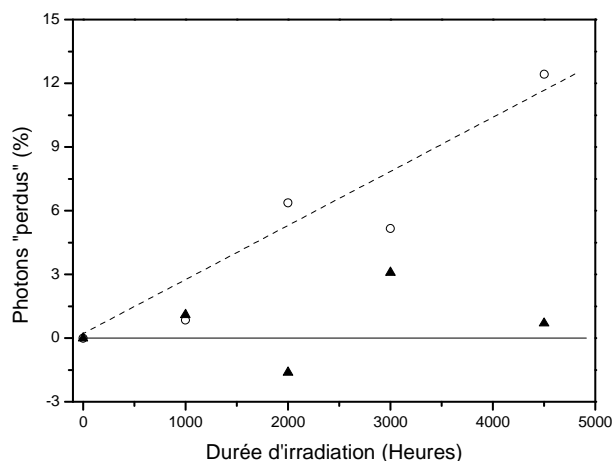


Figure 103. Influence de la température de recuit du PEDOT:PSS sur le pourcentage de photons « perdus » au cours de la photolyse
(○) T = 140°C ; (▲) T = 180°C

III.1.2. Suivi morphologique

III.1.2.1 Microscopie optique

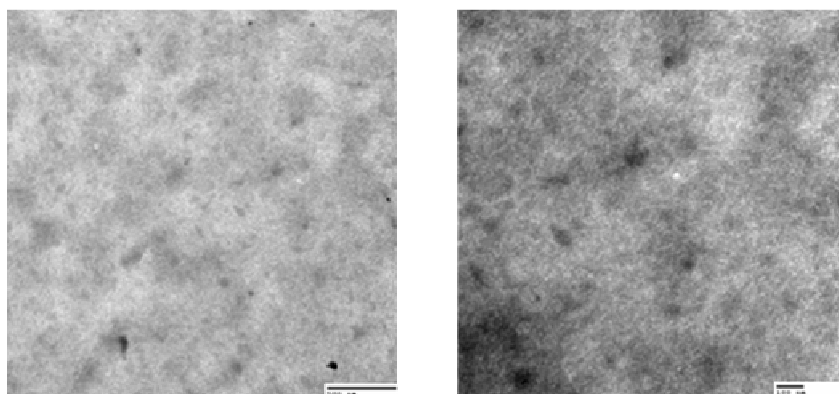
Les images obtenues au cours du vieillissement de la série P180 sont présentées sur la Figure 104. Pour des durées d'irradiation identiques, les échantillons P180 apparaissent beaucoup moins dégradés que les P140 (Figure 93). En effet, le nombre de particules formées est nettement réduit lorsque le recuit est réalisé à 180°C. Comme nous l'avons supposé au paragraphe II.3.2.1, la formation de ces particules provient donc bien de la présence du PEDOT:PSS.



Figure 104. Clichés de microscopie optique en lumière blanche d'échantillons de la série P180 après différentes durées de photolyse
Gauche : 0 h ; Centre : 2000 h ; Droite : 4500 h

III.1.2.2 Microscopie électronique à transmission

Sur les clichés MET d'un échantillon P180 irradié pendant 3000 heures, on observe tout d'abord que les zones claires (de faible densité) sont beaucoup moins nombreuses que pour la série P140 (Figure 99 et Figure 105). Le seul paramètre différenciant les 2 types d'échantillons étant la température de recuit de la couche de PEDOT:PSS, on en déduit que l'apparition de ces zones est elle aussi liée à la présence du PEDOT:PSS.



**Figure 105. Clichés MET de la couche active d'un échantillon de la série P180
après 3000 h de photolyse
Gauche : x 50K ; Droite : x 100K**

En revanche, on observe comme précédemment l'apparition de zones sombres, correspondant à des domaines de PC₆₀BM. Ceci semble logique puisque la croissance d'agrégats de fullerène est elle, directement liée à l'instabilité morphologique de la couche active lorsque la température du vieillissement dépasse la T_g du mélange.

III.1.3. Bilan

Exceptée la séparation de phases P3HT / PC₆₀BM, les résultats obtenus indiquent que la cinétique de dégradation est plus lente lorsque la couche de PEDOT:PSS est recuite à 180°C plutôt qu'à 140°C. Que ce soit d'un point de vue des caractéristiques spectroscopiques ou morphologiques, il s'avère donc que la température de recuit du PEDOT:PSS influence fortement la stabilité des échantillons.

La comparaison des deux séries d'échantillons nous a en outre permis de valider certaines hypothèses concernant les évolutions décrites pour les échantillons P140 (cf. paragraphe II). Nous avons en effet pu vérifier que la décroissance de l'absorbance UV-visible, la formation des

particules sombres détectées en microscopie optique et l'apparition des zones claires sur les clichés MET étaient toutes liées à la présence du PEDOT:PSS.

La stabilité accrue des échantillons P180 pourrait résulter de la présence d'agents de réticulation au sein de la solution commerciale de PEDOT:PSS. Ainsi, lorsque le recuit est effectué à 180°C plutôt qu'à 140°C il est possible que la couche obtenue soit plus réticulée, donc plus stable, et que les phénomènes induits par sa présence soient ralentis. Une analyse par nano-indentation de la dureté de la couche de PEDOT:PSS en fonction des conditions de recuit pourrait permettre d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse.

Enfin, ces résultats sont cohérents avec les évolutions constatées en terme de propriétés photovoltaïques des dispositifs (données CEA-INES). A titre d'exemple, la Figure 106 présente l'évolution du rendement de conversion de cellules solaires sous irradiation continue (AM 1.5G, 1000 W m⁻²) en boîte à gants à 35°C. La structure des cellules testées est de type Verre / ITO / PEDOT:PSS / Couche Active / LiF / Al.

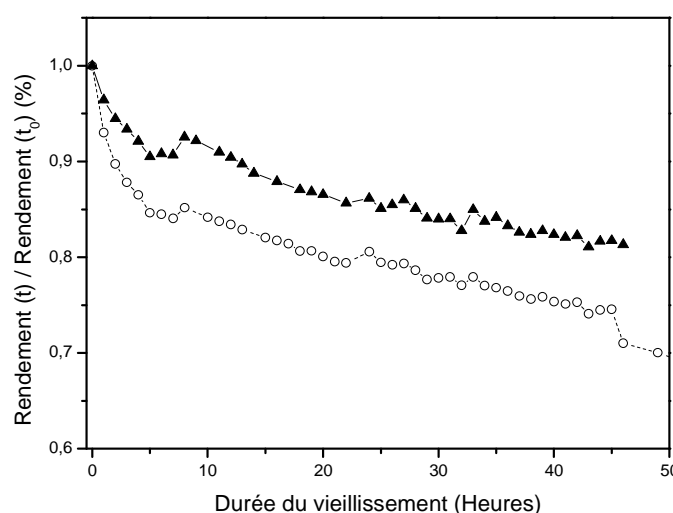


Figure 106. Influence de la température de recuit du PEDOT:PSS sur l'évolution du rendement de photoconversion au cours du vieillissement des cellules sous irradiation continue (AM 1.5G) en boîte à gants à T = 35°C (O) recuit à T = 140°C ; (▲) recuit à T = 180°C

Exceptée la température de recuit du PEDOT:PSS, tous les paramètres sont identiques. Le rendement initial est d'environ 3,9% et n'est pas influencé par la température de recuit du PEDOT:PSS. On observe alors que la diminution du rendement de photoconversion est significativement ralentie lorsque la température de recuit du film de PEDOT:PSS passe de 140 à 180°C. Autrement dit, une augmentation de la température de recuit du PEDOT:PSS permet d'améliorer la stabilité des cellules.

III.2. Influence de la nature de la couche active

Après avoir étudié l'influence de la température de recuit du PEDOT:PSS, nous nous sommes intéressés aux effets liés à la nature même de la couche active. L'objectif visé est de déterminer si le système le plus performant à $t = 0$ est également le plus stable. Nous avons donc retenu trois facteurs qui affectent les performances initiales des cellules :

- le type de P3HT – Rieke « E » ou « EE » ;
- le ratio massique P3HT / PC₆₀BM – 1:1 ou 1:0,6, cette seconde valeur correspondant au ratio optimal à $t = 0$;
- le solvant – chlorobenzène ou *o*-dichlorobenzène.

Afin de limiter au maximum les effets liés à la couche de PEDOT:PSS, la température de recuit de cette dernière a été fixée à 180°C. Pour ce qui est du recuit de la couche active, il a systématiquement été effectué à 110°C pendant 5 minutes. Le Tableau 14 récapitule la nature de l'ensemble des échantillons préparés pour cette partie de l'étude. Les rendements de photoconversion initiaux (η) des dispositifs réalisés à partir des différents mélanges sont également reportés. Pour la préparation des cellules, une cathode LiF / Al (1 nm / 100 nm) est évaporée sur la couche active après le recuit de cette dernière. Les valeurs de rendements indiquées restent inférieures aux standard accessibles avec le système P3HT / PC₆₀BM (~ 5 %) car la concentration de la solution (14 g L⁻¹) n'est pas optimale.

P3HT	Ratio massique P3HT / PC ₆₀ BM	Solvant	η (%)
E	1:1	CB	2,4
EE	1:1	CB	2,7
EE	1:0,6	CB	3,2
EE	1:0,6	DCB	3,4

Tableau 14. Bilan des différents types d'échantillons préparés et des rendements de photoconversion (η) correspondants (CB : chlorobenzène ; DCB : *o*-dichlorobenzène)

III.2.1. Nature du P3HT

Pour commencer, la nature du P3HT a été modifiée. Nous sommes ainsi passés du P3HT Rieke « E » au Rieke « EE », le second étant obtenu par purification du premier.

Les évolutions de l'absorbance sur la gamme 400 – 650 nm en fonction de la durée d'irradiation ont été tracées pour chaque type d'échantillons (Figure 107). Aucune tendance nette ne se dégage

de ces courbes et dans les deux cas la perte d'absorbance demeure très faible après 4500 heures d'irradiation. La nature du P3HT employé ne semble donc pas avoir une importance capitale en ce qui concerne le maintien de l'absorption de la lumière.

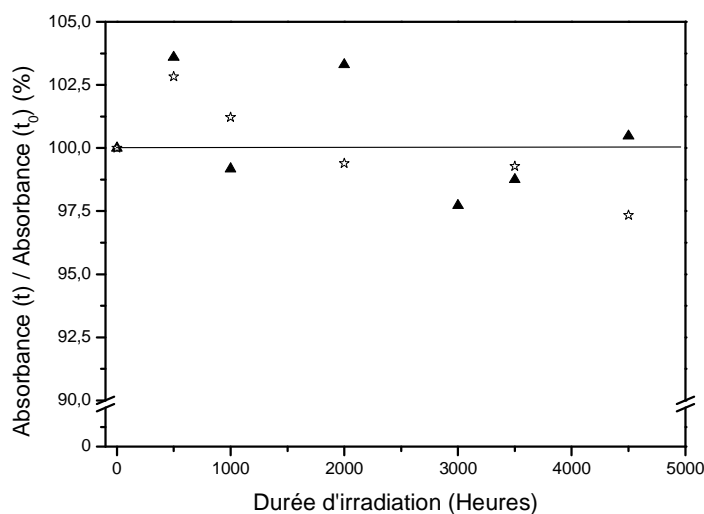


Figure 107. Evolution de l'absorbance entre 400 et 650 nm au cours du vieillissement photochimique pour différents types de P3HT (▲) Rieke « E » ; (★) Rieke « EE »

Toutefois, on peut penser que le choix du P3HT n'est pas neutre du point de vue des propriétés électriques, puisque le taux d'impuretés contenues dans le P3HT Rieke « EE » est plus faible que dans le Rieke « E ».

III.2.2. Taux de PC₆₀BM

Dans un second temps, nous avons réduit la quantité de PC₆₀BM au sein du mélange actif. Le rapport massique P3HT / PC₆₀BM a ainsi été fixé à 1:0,6 alors qu'il était de 1:1 auparavant. Comme précédemment, nous avons tracé l'évolution de l'absorbance entre 400 et 650 nm en fonction du temps d'irradiation (Figure 108). On relève une différence de comportement assez notable entre les deux séries de dépôts. Ainsi, la dégradation est significativement plus rapide lorsque la quantité de PC₆₀BM est réduite. Sachant que la température de recuit du PEDOT:PSS était de 180°C, et compte tenu des résultats exposés au paragraphe III.1.1, la perte d'absorbance enregistrée (> 5%) ne peut provenir que d'une dégradation « directe » de la couche active, ou plus exactement du P3HT. Comme nous l'avons vu précédemment, le PC₆₀BM joue un triple rôle protecteur vis-à-vis du polymère conjugué (filtre UV, désactivation de l'état singulet, piège à radicaux). Quand on diminue la quantité de PC₆₀BM au sein du film de 40%, il est logique que la dégradation du P3HT soit plus rapide.

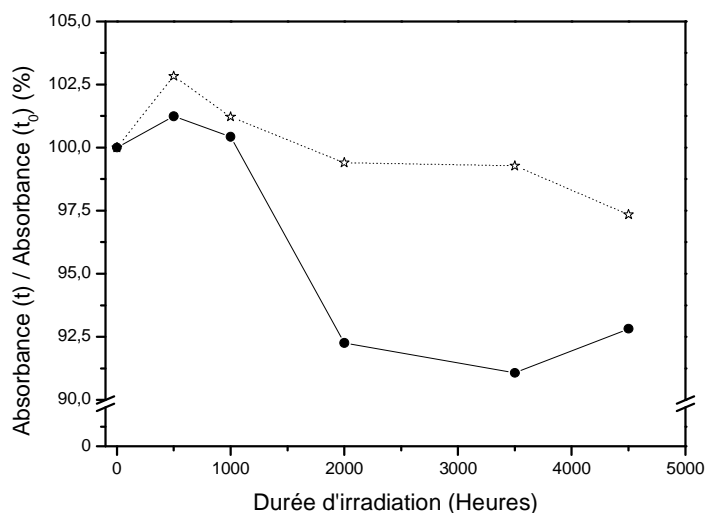


Figure 108. Evolution de l'absorbance entre 400 et 650 nm au cours du vieillissement photochimique pour différents ratios massiques P3HT / PC₆₀BM (★) 1:1 ; (●) 1:0,6

Il apparaît donc que le rendement de photoconversion (Tableau 14) et la stabilité de la couche active évoluent de manière opposée avec la quantité de PC₆₀BM.

III.2.3. Nature du solvant

Enfin, d'après la Figure 109, le passage du chlorobenzène (CB) à l'*o*-dichlorobenzène (DCB) ne semble pas avoir une influence majeure sur la dégradation de la couche active du point de vue de l'absorbance. Quand la solution de P3HT / PC₆₀BM est préparée dans le DCB, la diminution de l'absorbance est aussi rapide que lorsque le CB est utilisé.

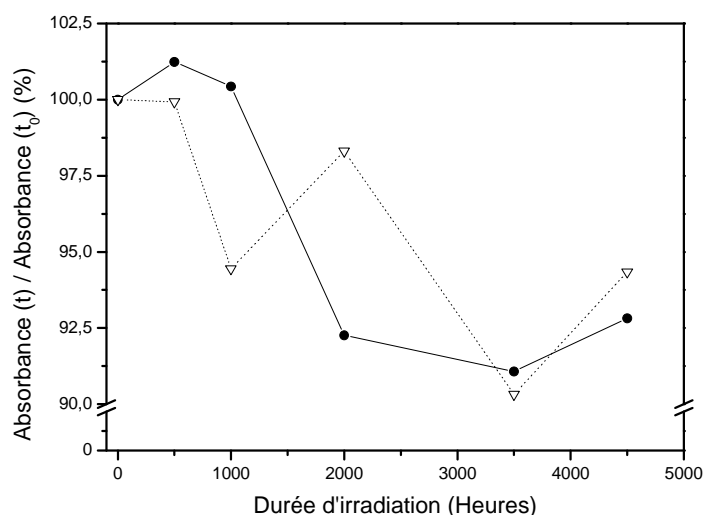


Figure 109. Evolution de l'absorbance entre 400 et 650 nm au cours du vieillissement pour différents solvants (●) chlorobenzène ; (★) *o*-dichlorobenzène

III.3. Bilan

Au travers des modifications apportées à la préparation et à la composition des échantillons, l'influence respective de différents facteurs sur le vieillissement de la couche active a pu être évaluée. Ces expériences ont aussi permis d'apporter plusieurs précisions concernant le processus de dégradation de la couche active. A l'aide des données acquises, un schéma rendant compte de la dégradation du mélange P3HT / PC₆₀BM déposé sur PEDOT:PSS peut être proposé (Figure 110).

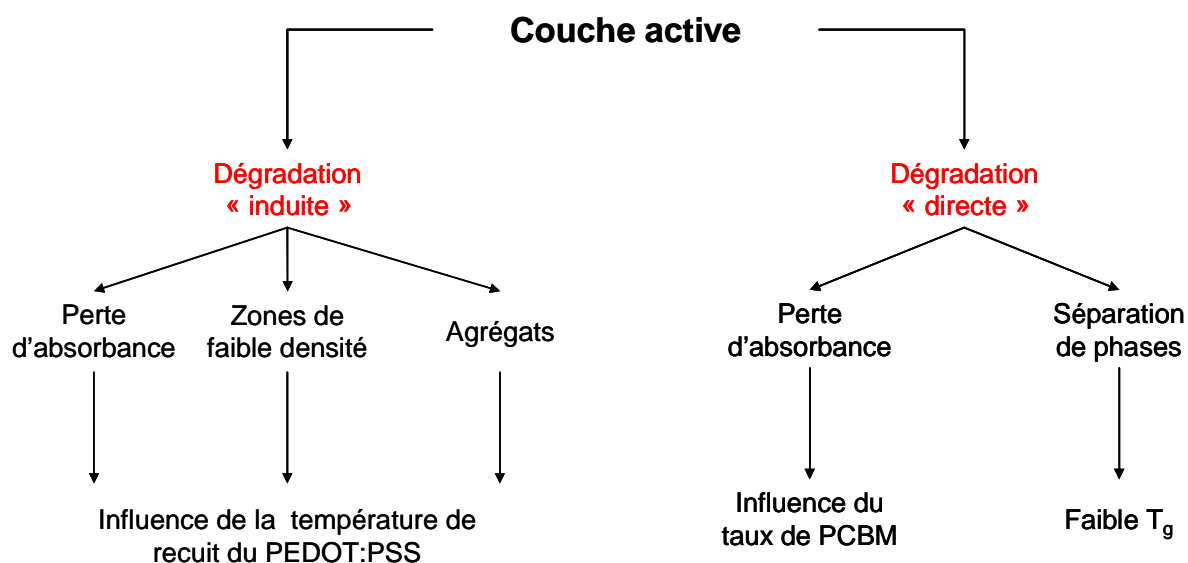


Figure 110. Schéma de la dégradation photochimique en absence d'oxygène du mélange P3HT / PC₆₀BM déposé sur Verre / ITO / PEDOT:PSS

Le vieillissement photochimique de la couche active résulte donc de la combinaison d'une dégradation « induite » et d'une dégradation « directe ». La dégradation « induite » est liée à la présence de la couche de PEDOT:PSS et peut être très largement ralentie (voire supprimée) en augmentant la température de recuit de cette couche. Quant à la dégradation « directe », elle provient à la fois :

- de l'instabilité photochimique du P3HT, la cinétique de ce processus étant alors gouvernée par le taux de PC₆₀BM ;
- de l'instabilité morphologique du mélange actif, liée à sa faible T_g (~ 40°C).

De plus, les données collectées indiquent que le système initialement le plus performant n'est malheureusement pas le plus stable. En effet, le rendement de photoconversion et la stabilité évoluent de façon inverse lorsque le taux de PC₆₀BM diminue.

Pour compléter ce travail, il serait intéressant d'étudier l'influence des paramètres de mise en œuvre, et plus particulièrement du solvant utilisé, sur la séparation de phases observée entre le P3HT et le PC₆₀BM. Ceci permettrait de déterminer si ce phénomène préjudiciable au bon fonctionnement des cellules peut être atténué ou non en jouant sur la formulation de la couche active.

Qui plus est, nous avons vu lors de l'étude bibliographique que de nombreux autres facteurs pouvaient influencer la structuration de la couche active, comme par exemple la masse molaire moyenne du P3HT ou le recuit thermique de la couche active. Une étude de l'effet de ces différents facteurs sur la stabilité de la couche active serait aussi très utile. Par exemple, concernant la masse molaire moyenne, il est bien établi que plus elle augmente, plus la T_g est élevée. On peut alors penser que l'utilisation d'un P3HT de haute masse molaire pourrait être bénéfique du point de vue de la stabilité morphologique du mélange, puisqu'à température identique, les mouvements moléculaires seraient restreints.

IV. CORRELATION DU VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ACCELERE AVEC LE VIEILLISSEMENT NATUREL

Pour terminer cette partie sur le comportement photochimique du système P3HT / PC₆₀BM, nous allons maintenant relier les résultats acquis en conditions de vieillissement artificiel accéléré à ceux obtenus en vieillissement naturel.

IV.1. Cas de la couche active sur substrat inerte

Dans ce premier cas, aucune corrélation n'a pu être précisément établie, et ce pour deux raisons. Premièrement, l'échantillon n'ayant pas été recuit avant de démarrer le vieillissement, on observe au cours des premières heures d'irradiation en enceinte une réorganisation du film qui se manifeste par une augmentation de l'absorbance vers les grandes longueurs d'onde (cf. paragraphe I.2). Une fois la réorganisation terminée, l'absorbance se stabilise alors à sa valeur maximale. Dans le cas du vieillissement naturel, il s'est avéré qu'après une année d'exposition naturelle sous vide à Clermont-Ferrand la réorganisation n'était toujours pas achevée. En effet, l'absorbance augmente encore au cours de la seconde année (Figure 111) et il n'est pas possible de déterminer à quel moment le maximum est atteint.

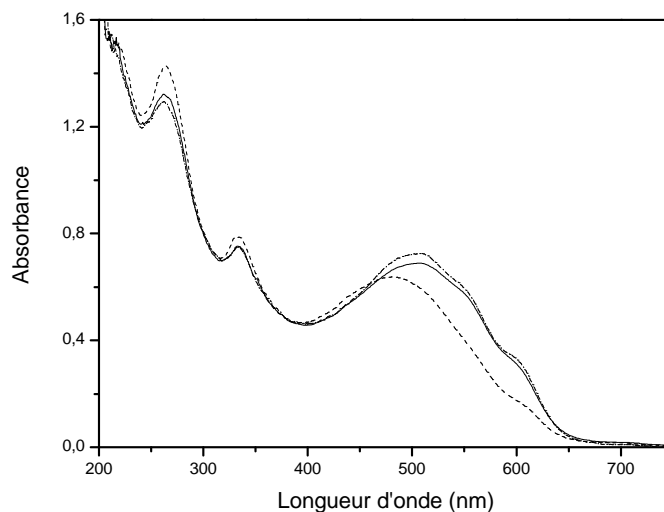


Figure 111. Evolution du spectre d'absorbance UV-visible du mélange P3HT / PC₆₀BM sur substrat inerte au cours du vieillissement naturel en absence d'oxygène (- - -) t_0 ; (—) 1 an ; (- • -) 2 ans

Deuxièmement, même si ce premier problème avait été surmonté, une autre difficulté se serait présentée. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, le facteur d'accélération de l'enceinte est calculé en estimant la durée de vieillissement artificiel nécessaire pour atteindre un

niveau de dégradation équivalent à celui correspondant à une durée donnée d'exposition naturelle (idéalement une ou plusieurs années). Après 10000 heures en enceinte, nous avons vu que les évolutions constatées sont très faibles. La dégradation étant plus lente en conditions naturelles, il faudrait certainement attendre plusieurs années avant d'observer une perte d'absorbance significative.

Dans pareil cas, il ne reste qu'une seule solution pour estimer la durée de vie des échantillons en conditions d'usage : diviser le nombre d'heures passées en enceinte par le nombre annuel d'heures de soleil. En première approximation, on suppose qu'une heure de soleil produit le même effet qu'une heure d'irradiation en enceinte. Autrement dit, on considère que l'enceinte n'accélère pas le vieillissement. Bien sûr, cette hypothèse est inexacte, mais elle nous donne accès à la limite inférieure de stabilité de l'échantillon. Le Tableau 15 donne la correspondance entre la durée de vieillissement naturel et les 10000 heures en enceinte pour deux taux d'ensoleillement quotidiens différents. ^[195]

Ensoleillement quotidien moyen	Nombre d'années équivalent aux 10000h
4h30 (Paris)	6 ans
7h30 (Nice)	3 ans 1/2

Tableau 15. Correspondance entre le vieillissement naturel et les 10000 heures de vieillissement artificiel accéléré en fonction du taux d'ensoleillement quotidien moyen

Sachant que la perte d'absorbance constatée dans le domaine 350 – 800 nm est inférieure à 1% après 10000 heures en enceinte (cf. paragraphe I.2), on en déduit que mélange P3HT / PC₆₀BM devrait conserver plus de 99% de son absorbance pendant au minimum 3 années de vieillissement naturel. On note également que la durabilité estimée de la couche active évolue de manière notable en fonction du lieu d'exposition.

IV.2. Cas de la couche active sur substrat Verre / ITO / PEDOT:PSS

Dans ce second cas, le vieillissement naturel a été effectué sur des échantillons ayant les caractéristiques suivantes :

- recuit du PEDOT:PSS à 140°C ;
- P3HT Rieke « E » ;
- rapport massique P3HT / PC₆₀BM égal à 1:1 ;
- solution à 14 g L⁻¹ de P3HT dans le chlorobenzène ;

- recuit de la couche active à 110°C pendant 5 minutes.

Les spectres d'absorption UV-visible avant vieillissement et après une année d'exposition naturelle sous vide à Clermont-Ferrand sont donnés sur la Figure 112. Sur ce graphe, on relève une faible diminution de l'absorbance aux grandes longueurs d'onde. Quantitativement, la perte s'élève à 2% sur le domaine 400 – 650 nm, ce qui correspond à une durée d'environ 1500 heures en enceinte SEPAP 12-24 (Figure 102). En terme de photons absorbés, la perte est d'environ 3 % après une année.

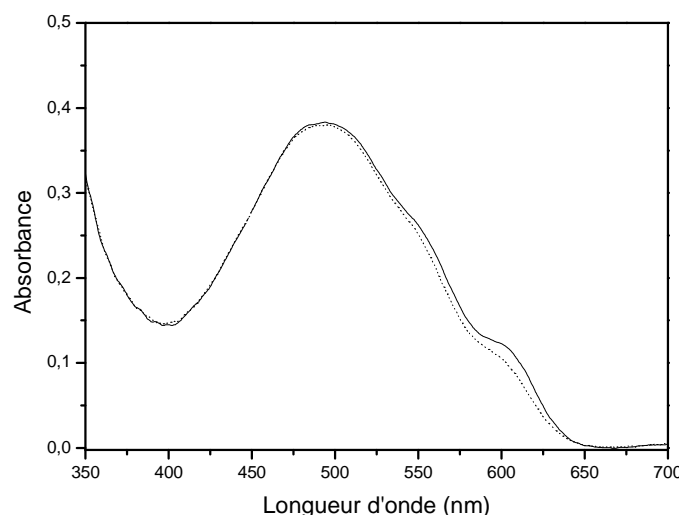


Figure 112. Evolution du spectre d'absorption UV-visible du mélange P3HT / PC₆₀BM sur Verre / ITO / PEDOT:PSS au cours du vieillissement naturel en absence d'oxygène
(-) t_0 ; (---) 1 an

Sur les clichés de microscopie optique de l'échantillon vieilli, on note la présence d'agrégats sombres qui demeurent toutefois peu nombreux (Figure 113). Le niveau de dégradation atteint semble inférieur à celui d'un échantillon irradié en enceinte pendant une durée de 1000 heures (Figure 93).

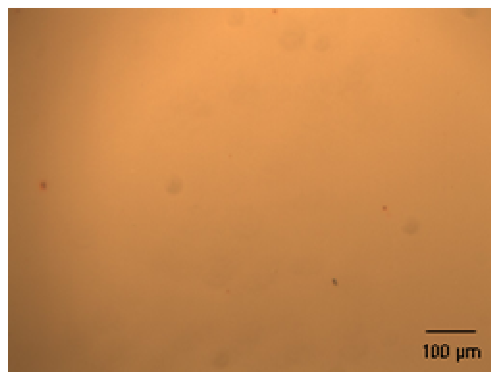


Figure 113. Cliché de microscopie optique en lumière blanche après une année de vieillissement naturel en absence d'oxygène

La Figure 114 présente les images MET réalisées sur le même échantillon. Ces clichés ne révèlent pas de différences majeures par rapport à ceux correspondant à un échantillon non vieilli (Figure 97). En effet, on observe toujours la présence de fibrilles de P3HT, alors qu'on ne détecte ni zones claires, ni domaines de PC₆₀BM.

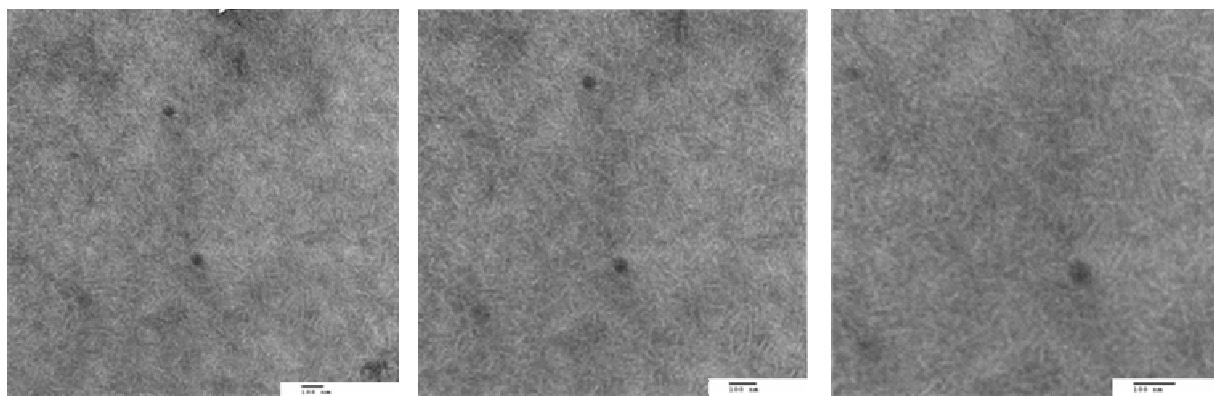


Figure 114. Clichés MET de la couche active d'un échantillon après une année de vieillissement naturel en absence d'oxygène

Gauche : x 80K ; Centre : x 100K ; Droite : x 150K

Tous les processus de dégradation recensés (perte d'absorbance, formation d'agréats, séparation de phases P3HT / PC₆₀BM...) n'étant pas influencés de la même façon par la température et la lumière, ils ne sont pas tous accélérés de manière identique en enceinte. Il est donc impossible de déterminer un seul et unique facteur d'accélération.

On peut néanmoins remarquer qu'une année d'exposition naturelle n'entraîne pas de modification majeure, que ce soit du point de vue de l'absorbance ou de la morphologie. Ces résultats sont d'autant plus prometteurs que la température de recuit du PEDOT:PSS n'était « que » de 140°C. D'après les données précédemment exposées (cf. paragraphe III.1.1), on peut raisonnablement penser que si le recuit avait été effectué à 180°C la perte d'absorbance constatée aurait été encore plus faible, voire nulle.

CONCLUSION

En combinant des analyses spectroscopiques et microscopiques à différentes échelles, nous avons pu étudier le vieillissement photochimique en absence d'oxygène du mélange P3HT / PC₆₀BM. Plusieurs informations majeures ont ainsi été obtenues.

Premièrement, les constituants possèdent une grande stabilité chimique intrinsèque. Dans le cas d'une exposition naturelle en absence d'oxygène sur substrat inerte, le système devrait pouvoir conserver plus de 99% de son absorbance initiale pendant au moins trois ans.

Deuxièmement, la présence de PEDOT:PSS peut induire une dégradation de la couche active. L'ampleur de cette dégradation est étroitement liée au passé thermique du PEDOT:PSS et elle est considérablement réduite en augmentant la température de recuit du PEDOT:PSS.

Troisièmement, la quantité de PC₆₀BM présente au sein de la couche active influence fortement la stabilité du système. Sachant que cette dernière évolue de manière opposée au rendement de photoconversion, il convient donc d'ajuster la quantité de PC₆₀BM de manière à trouver le juste compromis entre durabilité et performances.

Quatrièmement, la morphologie du mélange P3HT / PC₆₀BM est instable à long terme. Au vu de l'ensemble des résultats obtenus, et même si la présence de la cathode devrait permettre de ralentir la séparation de phases, ce point risque d'être le facteur limitant la stabilité du système P3HT / PC₆₀BM.

Les résultats obtenus en vieillissement naturel nous permettent toutefois de relativiser cette dernière donnée, puisque après une année d'exposition la morphologie de l'échantillon semble très peu modifiée.

CHAPITRE 5

INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT DE LA COUCHE ACTIVE SUR LES PROPRIETES PHOTOVOLTAIQUES DES CELLULES

INTRODUCTION

Les différents résultats présentés jusqu'à présent semblent prometteurs en terme de stabilité photochimique de la couche active en absence d'oxygène. Par exemple, lorsque le PEDOT:PSS est recuit à 180°C, la perte d'absorbance constatée après 4500 heures d'irradiation en enceinte de vieillissement artificiel accéléré est inférieure à 10 % quel que soit le ratio P3HT / PC₆₀BM. Quand ce ratio est de 1:1, la perte d'absorbance devient même négligeable sur la période de temps considérée. Concernant la morphologie, les modifications observées après 1000 heures d'irradiation sont extrêmement faibles et la séparation de phases P3HT / PC₆₀BM n'est détectée qu'après 3000 heures de vieillissement photochimique. On peut tout de même s'interroger quant à l'effet de ces évolutions, aussi minimes soient-elles, sur le rendement de conversion des cellules.

Pour clore cette étude, nous avons donc évalué l'influence du photo-vieillissement sur les performances du dispositif. C'est l'objet de ce chapitre, au cours duquel nous tenterons de relier les analyses spectroscopiques et morphologiques déjà effectuées aux propriétés d'usage des cellules.

I. PRINCIPE DE L'ETUDE

Dans le chapitre bibliographique, nous avons rappelé que la dégradation des cellules photovoltaïques organiques était un processus complexe, qui se manifeste par de nombreux phénomènes concomitants.^[11] Ainsi, toutes les parties du dispositif peuvent être affectées.

Il est par exemple bien connu que la cathode métallique est l'un des principaux points faibles des cellules en terme de stabilité.^[89,90,116] Lorsqu'une cathode « classique » est utilisée (LiF / Al, Ca / Al...), on observe une chute des performances dès les premières heures d'irradiation, et ce même sous atmosphère inerte. Ceci est illustré sur la Figure 115, où le rendement de conversion a été tracé en fonction de la durée de vieillissement sous irradiation continue (simulateur solaire AM 1.5G) en boîte à gants à 35°C. La structure de la cellule testée est la suivante : Verre / ITO / PEDOT:PSS (180°C) / P3HT:PC₆₀BM (1:0,6) / LiF / Al. Après 50 heures d'irradiation, la perte de rendement est déjà de 20% et par extrapolation on peut estimer que le rendement sera divisé par deux dès 200 heures d'exposition. D'après la littérature, et compte tenu des résultats déjà présentés, la dégradation du mélange P3HT / PC₆₀BM devrait quant à elle intervenir sur une échelle de temps beaucoup plus grande, de l'ordre de plusieurs centaines d'heures. Dans ces conditions, il est impossible d'étudier l'influence spécifique du vieillissement de la couche active sur les propriétés du dispositif. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons donc choisi d'irradier des échantillons sans cathode et de ne la déposer qu'après vieillissement, pour la mesure des performances photovoltaïques.

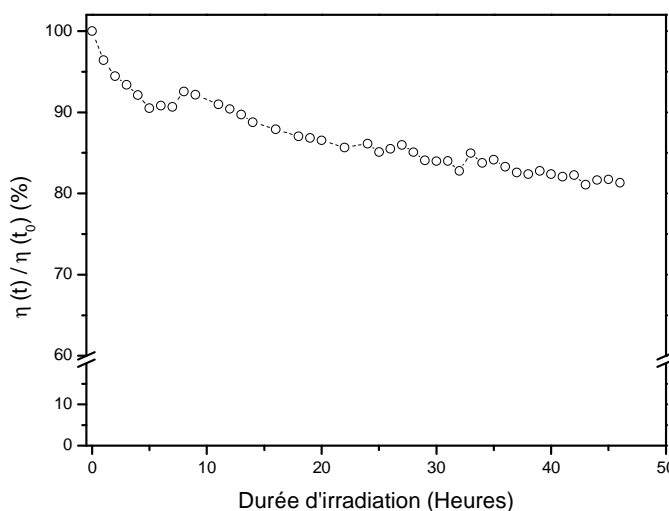


Figure 115. Evolution du rendement de conversion d'une cellule au cours du vieillissement sous irradiation continue (simulateur solaire AM 1.5G) en boîte à gants à T = 35°C

Comme précédemment dans le chapitre 4, la structure des échantillons préparés est donc de type Verre / ITO / PEDOT:PSS / Couche active. Afin de minimiser les effets liés à la couche de PEDOT:PSS, celle-ci est recuite à 180°C. Quant à la couche active, dont l'épaisseur est d'environ 80 nm, ses caractéristiques sont les suivantes :

- P3HT de type Rieke « EE » ;
- ratio massique P3HT / PC₆₀BM égal à 1:0,6 ;
- solution à 14 g L⁻¹ de P3HT préparée dans l'*o*-dichlorobenzène ;
- recuit de la couche active pendant 5 minutes à 110°C.

Cette couche active a été choisie parmi les quatre étudiées au chapitre précédent car c'est celle qui fournit les meilleures performances initiales ($\eta_0 \sim 3,4 \%$).

D'après la littérature, on sait également que les cellules sont particulièrement sensibles à la présence d'eau et d'oxygène.^[83-85] Ici, nous nous intéressons uniquement à l'impact de la lumière et les cellules ont donc été irradiées dans des tubes scellés sous vide. Pour la mise en tube des échantillons, un protocole spécifique a été mis en œuvre (cf. chapitre 2, paragraphe II.1.2). Ce protocole permet de sceller sous vide un tube en verre contenant un échantillon, sans que ce dernier ne soit exposé à l'air. L'échantillon est ensuite irradié pendant une durée donnée en enceinte SEPAP 12-24 à 60°C (photolyse). Une fois le vieillissement achevé, le tube est ouvert à l'intérieur d'une boîte à gants et une cathode « fraîche » (LiF / Al – 1 nm / 100 nm) est évaporée sur la couche active vieillie. Enfin, les propriétés photovoltaïques de la cellule sont ensuite mesurées sous illumination.

II. RESULTATS

II.1. Influence de la mise en tube

Dans un premier temps, il est indispensable d'étudier l'effet de la mise en tube (fermeture puis réouverture) sur les propriétés du dispositif. Plusieurs échantillons ont été introduits dans des tubes scellés sous vide, ces tubes ont été aussitôt réouverts, puis une cathode a été évaporée. Les performances des cellules ainsi préparées ont été comparées à celles de cellules n'ayant pas été mises en tube (cellules de « référence »). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 16. Les caractéristiques de la meilleure cellule ayant subi une mise en tube sont également indiquées.

Type de cellules	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF	η (%)
Références	620 ± 5	8,8 ± 0.2	61,8 ± 2.2	3,4 ± 0.1
Mises en tube (Meilleure cellule)	564 ± 22 (594,6)	8.3 ± 0.4 (7,9)	50.8 ± 7.7 (63,7)	2.4 ± 0.5 (3,0)
Différence (%)	- 9 %	- 6 %	- 18 %	- 29%

Tableau 16. Influence de la mise en tube sous vide sur les propriétés des cellules

V_{oc} : tension de circuit ouvert ; J_{sc} : densité de courant de court-circuit ;

FF : facteur de forme ; η : rendement de photoconversion

On observe tout d'abord une plus grande dispersion des résultats pour les cellules ayant subi une mise en tube. Ceci provient du fait que certaines cellules ont de très mauvaises performances (rendement divisé par 5). Mais, le résultat le plus notable est que la mise en tube entraîne une baisse significative de l'ensemble des paramètres caractéristiques du fonctionnement des cellules. D'après les données du Tableau 16, c'est le facteur de forme qui est le plus affecté par la mise en tube, puisque ce paramètre diminue presque de 20%. Dans le meilleur des cas, le rendement est environ 10% inférieur à celui d'une cellule de référence. En conséquence, ce sont les valeurs « après mise en tube » qui serviront de point de comparaison pour les cellules vieilles.

Concernant l'origine de cette baisse de performances, elle pourrait être en partie liée aux problèmes rencontrés lors de la réouverture des tubes. La technique utilisée pour récupérer les échantillons consiste à « briser » les tubes, ce qui produit de nombreux morceaux de verre. Certains morceaux se retrouvent alors à la surface de la couche active, endommageant cette

dernière. La qualité de l'interface couche active / cathode pourrait également être affectée. Malheureusement, nous n'avons pas pu trouver d'autre technique permettant d'ouvrir les tubes sans endommager les échantillons.

II.2. Suivi du vieillissement

II.2.1. Evolution du rendement de conversion

Des cellules mises en tube ont ensuite été irradiées en absence d'oxygène pendant des durées allant de 10 à 1000 heures. L'évolution du rendement de conversion en fonction de la durée d'irradiation est représentée sur la Figure 116. Là encore, une forte dispersion des résultats est observée.

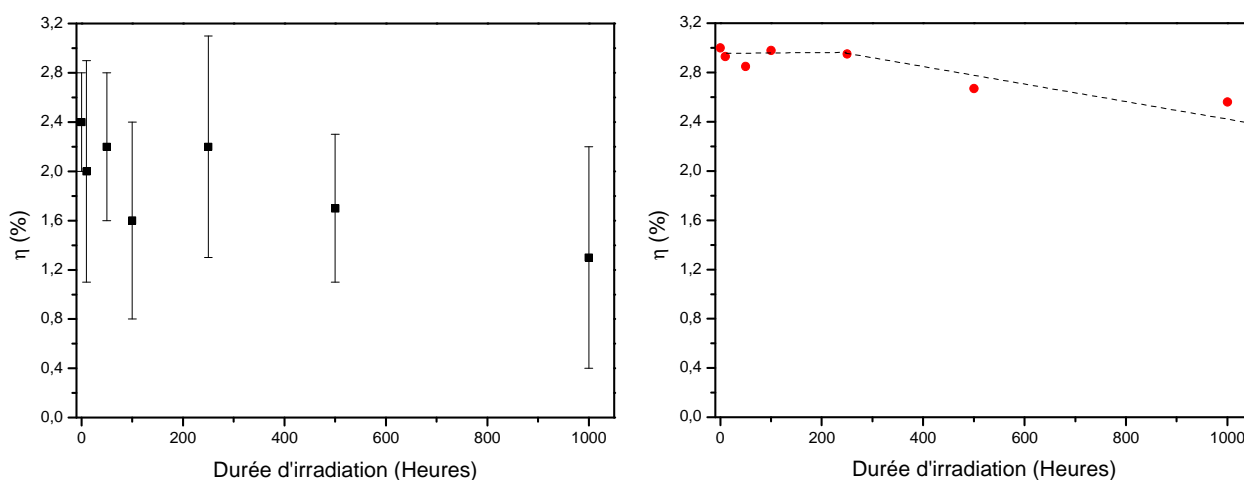


Figure 116. Evolution du rendement de conversion au cours du vieillissement photochimique sous vide en enceinte SEPAP 12-24 à T = 60°C

Gauche : valeurs moyennes ; Droite : « meilleure » cellule

On peut tout de même noter qu'après 250 heures de vieillissement le rendement moyen est quasiment identique au rendement moyen après mise en tube. En revanche, une irradiation de 500 ou 1000 heures semble entraîner une diminution significative des performances.

Pour chaque durée d'irradiation, si on s'en tient uniquement à la meilleure cellule (Figure 116), deux phases peuvent être clairement distinguées :

- la première, de 0 à 250 heures, où le rendement est presque constant ;
- la seconde, au-delà de 250 heures, où le rendement diminue. Après 1000 heures d'irradiation, la perte est d'environ 15%.

II.2.2. Evolution des paramètres caractéristiques des cellules

Les caractéristiques courant – tension (courbes J(V)) d’une cellule après mise en tube et d’une cellule après 1000 heures d’irradiation sous vide sont données sur la Figure 117.

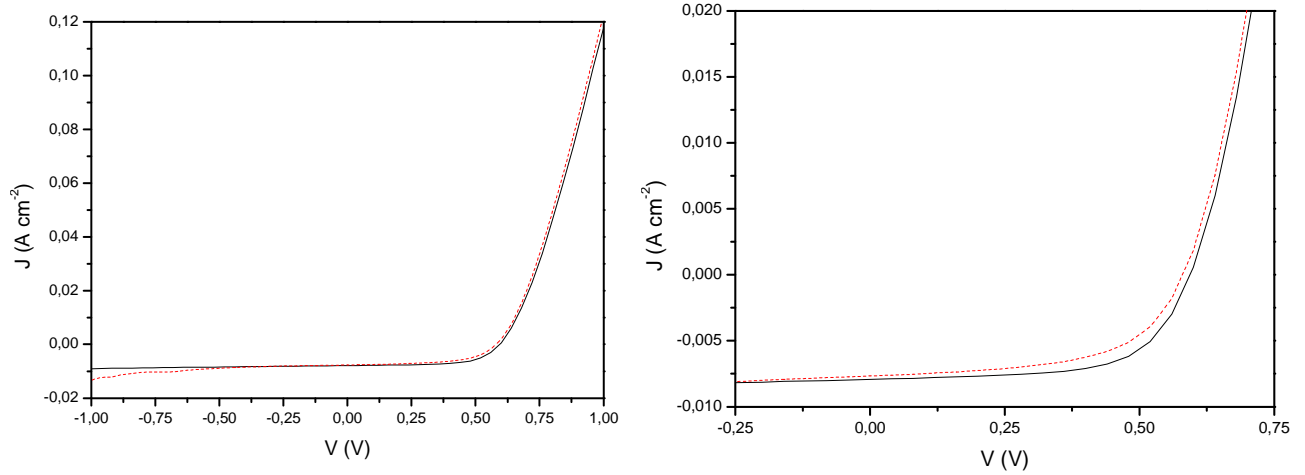


Figure 117. Caractéristiques courant – tension sous éclairage d’une cellule après mise en tube (–) et d’une cellule vieillie 1000 heures sous vide en enceinte SEPAP 12-24 à T = 60°C (- - -)
Gauche : courbe totale ; Droite : zoom

Après 1000 heures d’irradiation, on enregistre une baisse de 10% du facteur de forme et de la densité de courant de court-circuit.

II.2.2.1 Evolution de la densité de courant de court-circuit

Afin de comprendre les évolutions au sein de la couche active, il est particulièrement intéressant de suivre l’évolution de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}). En effet, ce paramètre reflète directement la capacité de la cellule à transformer le flux lumineux en courant électrique. Il est défini par la relation suivante : ^[20]

$$J_{SC} = \int_{AM1.5} e \times N_{Ph}(\lambda) \times \eta_{EQE}(\lambda) d\lambda$$

avec : - e, la charge élémentaire ;

- $N_{Ph}(\lambda)$, la densité du flux de photons à la longueur d’onde λ ;

- $\eta_{EQE}(\lambda)$, le rendement quantique externe à la longueur d’onde λ .

La densité du flux de photons étant constante, la baisse de la densité de courant de court-circuit constatée implique nécessairement une diminution du rendement quantique externe. Or, ce dernier dépend de l'efficacité de chacune des étapes de la conversion photovoltaïque. Il peut ainsi être décomposé comme le produit de cinq termes : ^[20]

$$\eta_{EQE}(\lambda) = \eta_A \times \eta_{EDiff} \times \eta_{EDiss} \times \eta_{CT} \times \eta_{CC}$$

- avec :
- η_A , efficacité de l'absorption de la lumière (donc de création des excitons) ;
 - η_{EDiff} , efficacité de diffusion d'un exciton jusqu'à un site de dissociation ;
 - η_{EDiss} , efficacité de dissociation d'un exciton ;
 - η_{CT} , efficacité du transport des charges jusqu'aux électrodes ;
 - η_{CC} , efficacité de l'extraction des charges aux électrodes.

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu qu'après 1000 heures d'irradiation l'absorbance UV-visible n'avait pas diminué et qu'il n'y avait pas de large séparation de phases entre le P3HT et le PC₆₀BM. Du point de vue du fonctionnement de la cellule, les étapes de création (η_A), de diffusion (η_{EDiff}) et de dissociation (η_{EDiss}) des excitons ne devraient donc pas être affectées. Le nombre de porteurs de charges libres générés ne devrait ainsi pas évoluer. La baisse de la densité de courant de court-circuit pourrait alors provenir de problèmes liés au transport et / ou à l'extraction des charges. En effet, une fois les charges créées, deux processus entrent en compétition :

- le transport vers les électrodes, caractérisé par le temps de transit des charges (t_{tr}) ;
- la recombinaison, caractérisée par la durée de vie des charges (τ).

Afin de limiter les recombinaisons et ainsi favoriser la collecte des charges aux électrodes, il faut minimiser le temps de transit par rapport à leur durée de vie ($t_{tr} \ll \tau$).

En abaissant la tension, le champ électrique devient plus intense et le temps de transit des charges est réduit. ^[14] Les problèmes liés au transport peuvent ainsi être surmontés, et les charges créées sont collectées aux électrodes. En suivant la densité de courant à une tension négative, par exemple -0,5V, on peut donc suivre l'évolution de la quantité de charges générées au cours du vieillissement (Figure 118).

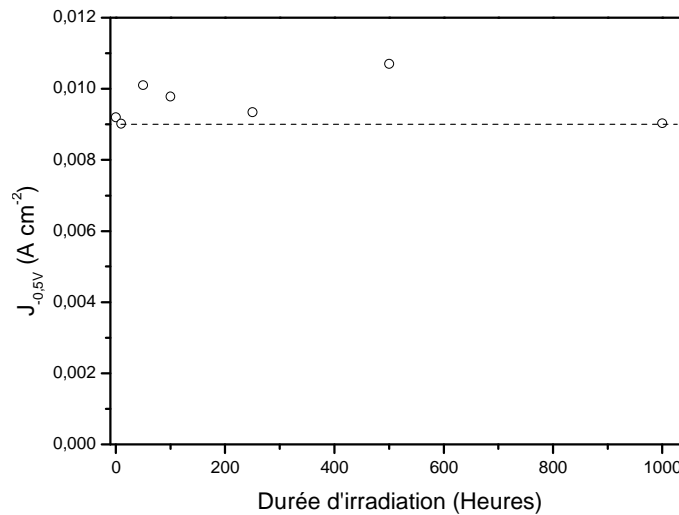


Figure 118. Evolution de la densité de courant à $V = -0,5$ V au cours de la photolyse à $\lambda > 295$ nm et $T = 60^\circ\text{C}$

D'après cette figure, on se rend compte que la densité de courant à $-0,5\text{V}$ ne varie pas significativement au cours du vieillissement. Après 1000 heures d'irradiation, la perte par rapport à une cellule non vieillie demeure inférieure à 1%. Ceci signifie que la même quantité de charges est formée même après 1000 heures d'irradiation, confirmant ainsi les résultats spectroscopiques et morphologiques du chapitre précédent.

On en déduit que la baisse de la densité de courant de court-circuit enregistrée après 1000 heures de vieillissement provient du fait que la collecte des charges aux électrodes est plus difficile. Ceci pourrait s'expliquer par une dégradation des chemins de percolation qui assurent le transport des charges et / ou par une modification de l'interface couche active / cathode.

II.2.2.2 Evolution du facteur de forme

Il est bien établi que le facteur de forme (FF) est étroitement lié aux valeurs des résistances caractéristiques du comportement électrique des cellules : ^[18]

- la résistance série (R_s), liée à la résistivité de la couche active et des électrodes ;
- la résistance de shunt (R_{sh}), liée à la présence de courants de fuites au sein du dispositif.

Dans le cas idéal, la résistance série est nulle, la résistance de shunt tend vers l'infini et le facteur de forme tend alors vers 1. En pratique, les valeurs des résistances série et de shunt peuvent être directement extraites des caractéristiques courant – tension des cellules.

L'évolution de la valeur respective de ces résistances au cours du vieillissement photochimique est donnée sur la Figure 119.

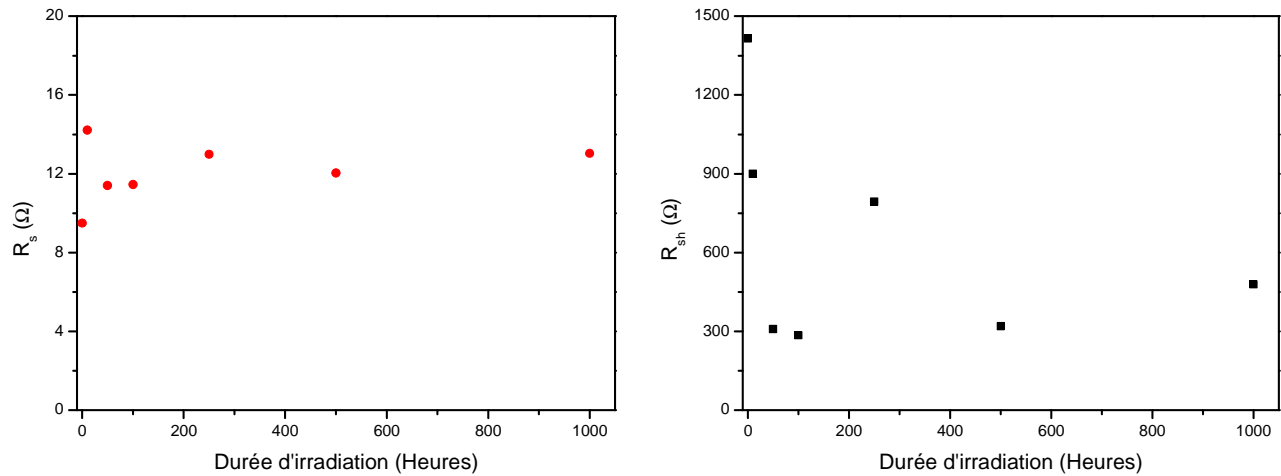


Figure 119. Evolution de la résistance série (Gauche) et de la résistance de shunt (Droite) au cours de la photolyse à $\lambda > 295$ nm et $T = 60^\circ\text{C}$

On remarque que la résistance série n'évolue pas significativement au cours du vieillissement, alors que la valeur de la résistance de shunt est divisée par trois après 1000 heures d'irradiation. C'est cette baisse importante de la résistance de shunt qui explique la diminution du facteur de forme. La chute de la résistance de shunt pourrait là encore provenir de problèmes liés aux transports des charges.

CONCLUSION

Malgré les problèmes expérimentaux rencontrés, plusieurs conclusions importantes peuvent être tirées de ce chapitre consacré à l'évolution des propriétés photovoltaïques au cours du vieillissement photochimique.

Tout d'abord, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une première phase pendant laquelle le rendement de conversion est constant. Dans le cas présent, cette phase dure environ 250 heures en conditions de vieillissement artificiel accéléré. Pour des durées supérieures, une perte significative de rendement a été observée. Cette perte s'élève à environ 15% après 1000 heures d'irradiation. Sachant que la création des charges n'est pas affectée, ce qui par ailleurs confirme les observations du chapitre précédent, cette baisse de rendement provient donc de problèmes liés au transport et à la collecte des charges. Ces derniers pourraient résulter d'une dégradation des chemins de percolation (évolution dans la masse) et / ou d'une dégradation des interfaces couche active / électrode.

Afin d'identifier l'origine de ces problèmes, différentes investigations complémentaires sont nécessaires, comme par exemple une analyse détaillée de l'évolution de la surface de la couche active au cours du vieillissement (topographie, composition chimique...). Il est en effet bien connu que la nature et la qualité de l'interface couche active / cathode joue un rôle prépondérant dans le processus de dégradation des cellules. Pour mener à bien une telle étude, on peut toutefois penser qu'il est dans ce cas indispensable de déposer la cathode avant irradiation. Dans cette optique, une solution pourrait consister à faire vieillir des échantillons avec une cathode, avant de la retirer afin de caractériser la surface de la couche active (AFM, SKPM...).^[68,69,196]

Pour ce qui est de la morphologie de la couche active dans sa masse, plusieurs études ont déjà montré qu'il existait un gradient vertical de composition au sein du mélange P3HT / PC₆₀BM.^[73,197] Ainsi, il pourrait être pertinent de suivre l'évolution de ce gradient tout au long du vieillissement. Pour cela, différentes techniques sont envisageables parmi lesquelles la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'ellipsométrie, la tomographie électronique ou la microscopie électronique à transmission couplée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (TEM-EELS).

Une étude approfondie dédiée au transport des charges dans la couche active pourrait permettre de comprendre l'origine des problèmes liés à leur extraction.^[17,28,198] Il pourrait par exemple être judicieux d'étudier l'évolution de la mobilité des porteurs de charges au fur et à mesure du vieillissement photochimique.

Enfin, pour clore ce dernier chapitre, nous pouvons ajouter que l'étude réalisée pourrait maintenant être étendue :

- à des durées d'irradiation plus longues, pour lesquelles des domaines de PC₆₀BM de plusieurs dizaines (voire plusieurs centaines) de nanomètres sont formés ;
- à d'autres types de couche active. On peut par exemple se demander si la durée de la phase pendant laquelle le rendement est constant évolue ou non avec le ratio P3HT / PC₆₀BM ;
- à des systèmes avec cathode, sous réserve que celle-ci soit suffisamment stable sur la période de temps considérée ;
- au vieillissement naturel, afin d'estimer la durée de la période de stabilité du rendement sous exposition naturelle.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Depuis la découverte de l'hétérojonction en volume par le groupe d'Alan Heeger en 1995, ^[51] l'activité de recherche sur les cellules photovoltaïques organiques a véritablement explosé. A titre d'exemple, au cours de la seule année 2008, pas moins de 600 articles ont été publiés sur ce sujet dans des revues scientifiques. Cette activité considérable s'est notamment traduite par d'importants progrès au niveau des rendements de conversion, qui permettent maintenant d'envisager une industrialisation des dispositifs. Toutefois, avant de finaliser cet objectif, plusieurs problèmes majeurs restent à régler, parmi lesquels l'augmentation de la durée de vie des cellules. Les cellules se dégradent en effet en cours d'utilisation sous l'impact de la lumière, de la température, de l'eau et de l'oxygène. ^[11] Si les causes de cette dégradation sont connues, le comportement à long terme des cellules demeure peu étudié. Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne la couche active des cellules, laquelle n'a bénéficié que d'une attention limitée jusqu'à maintenant. Ainsi, seules quelques données sur la stabilité de cette couche en conditions d'usage sont disponibles. Il paraît pourtant indispensable de comprendre sa dégradation afin de pouvoir y remédier si besoin. C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail consacré à l'étude de la stabilité photochimique du mélange P3HT / PC₆₀BM. Au cours de cette étude, nous avons cherché à identifier les processus responsables de la dégradation, puis à évaluer leur influence sur les performances du dispositif. La réalisation de ce projet s'est déroulée en plusieurs étapes.

Tout d'abord, la première partie de l'étude a été consacrée au comportement photochimique du P3HT. L'identification des produits formés lors d'une irradiation en présence d'oxygène a permis de proposer un mécanisme de photo-oxydation. Ce mécanisme, de nature radicalaire, montre que la présence de la chaîne *hexyle* sur le noyau thiophénique est à l'origine de la dégradation du P3HT. En effet, c'est l'oxydation de cette chaîne qui entraîne la dégradation du noyau thiophénique et donc la déconjugaison du P3HT. L'intervention de l'oxygène singulet, couramment admise jusqu'à présent, a quant à elle été réfutée. Les irradiations en absence d'oxygène ont révélé l'instabilité photochimique du P3HT pour des durées d'exposition très importantes, de l'ordre de plusieurs milliers d'heures en conditions accélérées. Il s'avère néanmoins que le P3HT est beaucoup plus stable que le MDMO-PPV, autre polymère largement utilisé pour réaliser des cellules photovoltaïques. En confrontant les données du vieillissement artificiel accéléré avec celles du vieillissement naturel, nous avons pu estimer que 80% de l'absorbance initiale du P3HT devrait être conservée après cinq années d'exposition, à condition que le polymère ne soit pas au contact de l'oxygène.

Dans un deuxième temps, l'attention s'est portée sur le mélange P3HT / PC₆₀BM. L'effet stabilisant du PC₆₀BM a été clairement mis en évidence : le PC₆₀BM désactive l'état excité singulet du P3HT et inhibe donc les réactions issues des états excités ; de plus, il piège les

radicaux potentiellement formés lors du vieillissement. A condition que le dépôt soit réalisé sur un substrat inerte, les constituants du mélange présentent une stabilité très élevée et la perte d'absorbance est dans ce cas inférieure à 1% après 10000 heures d'irradiation en vieillissement artificiel accéléré. Par extrapolation au vieillissement naturel, cette durée correspond à un minimum de trois années d'exposition.

En passant d'un dépôt sur substrat inerte à un dépôt sur Verre / ITO / PEDOT:PSS, représentatif des cellules, nous avons pu remarquer que la stabilité du système P3HT / PC₆₀BM pouvait être fortement affectée. La couche active peut en effet subir une dégradation induite par le PEDOT:PSS, dégradation qui se manifeste par une perte d'absorbance et la formation d'agrégats dont la taille excède largement le micron. La dégradation peut être considérablement atténuée en augmentant la température de recuit du PEDOT:PSS (de 140 à 180°C), ce qui est possible lorsqu'il est déposé sur un substrat en verre. Ce point risque toutefois d'être problématique lors du passage aux substrats souples. Les matériaux polymères ayant des T_g généralement assez basses (PET ~ 75°C ; PEN ~ 125°C), le recuit ne pourra pas être effectué à température aussi élevée et il sera donc nécessaire de trouver une autre solution (nouvelle formulation, voire remplacement du PEDOT:PSS). Quelle que soit la température de recuit du PEDOT:PSS, nous avons également observé la formation de domaines de PC₆₀BM dont le diamètre peut atteindre 500 nm après plusieurs milliers d'heures d'irradiation. Ce résultat confirme donc l'instabilité de la morphologie du mélange P3HT / PC₆₀BM. En modifiant la formulation de la couche active (nature du P3HT, ratio P3HT / PC₆₀BM, choix du solvant), nous avons observé que du point de vue de l'absorption de la lumière, la stabilité de la couche active était principalement gouvernée par la quantité de PC₆₀BM qu'elle contient. Malheureusement, il s'avère que la stabilité du mélange et les performances des cellules « complètes » évoluent de façon opposée. Un juste compromis entre performances initiales et stabilité doit donc être trouvé.

Dans une dernière partie, nous avons cherché à évaluer l'impact des modifications précédemment décrites sur les propriétés des cellules photovoltaïques. Nous avons alors remarqué que le rendement de photoconversion des cellules testées est stable dans un premier temps, avant de décroître significativement (15% de perte après 1000 heures). L'origine de cette perte de performances semble liée à des problèmes de transports des charges, alors que le processus de génération des charges (création, diffusion et dissociation des excitons) n'est pas affecté. De plus amples expériences sont nécessaires afin de comprendre précisément la cause du problème (dégradation des interfaces, désorganisation des chemins de percolation...).

En résumé, si la stabilité chimique des constituants du mélange P3HT / PC₆₀BM semble avérée, le suivi de la morphologie tout au long du vieillissement a confirmé que le système était instable

et évoluait vers la séparation de phases. Même si nous n'en avons pas évalué l'effet, il ne fait guère de doute que les performances des cellules devraient en être largement affectées et que la perte de rendement devrait dans ce cas dépasser largement les 15%. Afin de remédier à ce problème qui risque de limiter la durée de vie des cellules, plusieurs stratégies sont à l'étude. L'une des principales est basée sur la réduction de la mobilité au sein de la couche active en utilisant par exemple un polymère conjugué à haute T_g ,^[102] un polymère réticulable après dépôt^[109,110] ou bien un dérivé de polythiophène non substitué.^[108] D'autres pistes visant à ralentir la séparation de phases sont envisagées, parmi lesquelles la diminution de la régiorégularité du P3HT,^[54,106] l'ajout d'un compatibilisant,^[107] ou encore l'utilisation d'un dérivé de fullerène amorphe.^[199] Chacune de ces voies a donné des résultats encourageants puisque les études citées ont toutes démontré que la stabilité était accrue par rapport à une cellule réalisée avec un mélange P3HT / PC₆₀BM « classique ». Mais, pour le moment, aucune d'entre elles n'a été réalisée sur des durées correspondant aux durées de vie attendues des cellules en conditions d'usage. Il est donc encore trop tôt pour savoir si ces évolutions permettront ou non de surmonter le problème rencontré. Enfin, une approche radicalement différente consiste à passer d'un système bi-composant à un système mono-composant, par exemple en utilisant un copolymère à blocs (un bloc donneur et un bloc accepteur d'électrons). Dans ce cas, le donneur et l'accepteur sont liés par liaison covalente et la stabilité morphologique du système obtenu pourrait être largement accrue.

Pour finir, même si le système P3HT / PC₆₀BM demeure le plus étudié à l'heure actuelle, de nouveaux polymères permettant d'atteindre de meilleures performances en cellules ont récemment vu le jour.^[3,45,46] L'une des familles les plus prometteuses est sans doute celle des dérivés du poly(2,7-carbazole), dont l'un des composés, le PCDTBT (Figure 120) permet de dépasser les 6% de rendement de photoconversion.^[3] S'il devient commercial, ce dernier pourrait donc supplanter le P3HT dans la conception des cellules photovoltaïques ... à condition toutefois que sa stabilité en conditions d'usage soit suffisante.

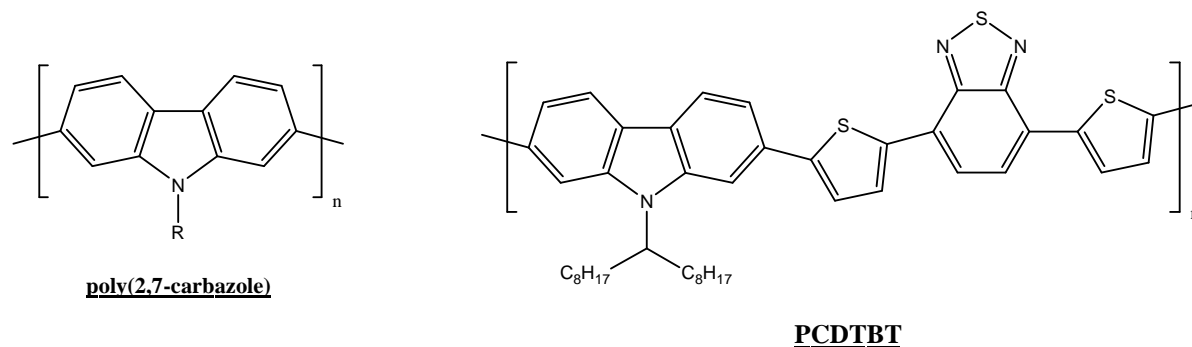


Figure 120. Structure chimique du poly(2,7-carbazole) et du PCDTBT

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Reyes-Reyes, M., Kim, K., Carroll, D.L., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506 (1-3)
- [2] Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K., Heeger, A.J., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15(10), 1617-1622
- [3] Park, S.H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N.E., Moon, J.S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K., Heeger, A.J., *Nat. Photon.* **2009**, 3, 297-302
- [4] Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., *Prog. Photovol. Res. Appl.* **2009**, 17(5), 320-326
- [5] Scharber, M.C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A.J., Brabec, C.J., *Adv. Mater.* **2006**, 18(6), 789-794
- [6] Dennler, G., Scharber, M.C., Ameri, T., Denk, P., Forberich, K., Waldauf, C., Brabec, C.J., *Adv. Mater.* **2008**, 20(3), 579-583
- [7] Kim, J.Y., Lee, K., Coates, N.E., Moses, D., Nguyen, T.-Q., Dante, M., Heeger, A.J., *Science* **2007**, 317, 222-225
- [8] Hadipour, A., de Boer, B., Blom, P.W.M., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18(2), 169-181
- [9] Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C., Brabec, C.J., *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2(4), 347-363
- [10] Dennler, G., Scharber, M., C., Brabec, C., J., *Adv. Mater.* **2009**, 21(13), 1323-1338
- [11] Jørgensen, M., Norrman, K., Krebs, F.C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92(7), 686-714
- [12] Chambon, S. *Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques* Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, **2006**
- [13] Destruel, P., Seguy, I., *Techniques de l'ingénieur* **2004**
- [14] Pivrikas, A., Sariciftci, N.S., Juscronka, G., Österbacka, R., *Prog. Photovol. Res. Appl.* **2007**, 15(8), 677-696
- [15] Bredas, J.-L., Beljonne, D., Coropceanu, V., Cornil, J., *Chem. Rev.* **2004**, 104(11), 4971-5004
- [16] Smestad, G.P., Krebs, F.C., Lampert, C.M., Granqvist, C.G., Chopra, K.L., Mathew, X., Takakura, H., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92(4), 371-373
- [17] Blom, P.W.M., Mihailetschi, V.D., Koster, L.J.A., Markov, D.E., *Adv. Mater.* **2007**, 19(12), 1551-1566
- [18] *Organic Photovoltaics. Concepts and Realization*; Brabec, C.J., Dyakonov, V., Parisi, J., Sariciftci, N.S., Springer: Berlin, **2003**
- [19] *Organic Photovoltaics. Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*; Brabec, C.J., Scherf, U., Dyakonov, V., Wiley-VCH: Weinheim, **2008**
- [20] Kippelen, B., Bredas, J.-L., *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2(3), 251-261
- [21] Forrest, S.R., *MRS Bulletin* **2005**, 30, 28-32
- [22] Brabec, C.J., Shaheen, S.E., Winder, C., Sariciftci, N.S., Denk, P., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80(7), 1288-1290
- [23] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., *Chem. Commun.* **1977**, 578-580
- [24] Jen, K.-Y., Oboodi, R., Elsenbaumer, R.L., *Polymer Materials Science and Engineering* **1985**, 53, 79
- [25] McCullough, R.D., Lowe, R.D., *Chem. Commun.* **1992**, 70-72
- [26] Chen, T.-A., Rieke, R.D., *Synth. Met.* **1993**, 60(2), 175-177
- [27] McCullough, R.D., *Adv. Mater.* **1998**, 10(2), 93-116
- [28] Mihailetschi, V.D., Xie, H.X., de Boer, B., Koster, L.J.A., Blom, P.W.M., *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16(5), 699-708
- [29] Ballantyne, A.M., Chen, L., Dane, J., Hammant, T., Braun, F.M., Heeney, M., Duffy, W., McCulloch, I., Bradley, D.D.C., Nelson, J., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18(16), 2373-2380
- [30] Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J., Wudl, F., *Science* **1992**, 258, 1474-1476

- [31] Hummelen, J.C., Knight, B.W., LePeq, F., Wudl, F., Yao, J., Wilkins, C.L., *J. Org. Chem.* **1995**, 60(3), 532-538
- [32] Singh, T.B., Marjanovic, N., Matt, G.J., Günes, S., Sariciftci, N.S., Montaigne Ramil, A., Andreev, A., Sitter, H., Schwödiauer, R., Bauer, S., *Org. Electron.* **2005**, 6(3), 105-110
- [33] Mihailitchi, V.D., van Duren, J.K.J., Blom, P.W.M., Hummelen, J.C., Janssen, R.A.J., Kroon, J.M., Rispens, M.T., Verhees, W.J.H., Wienk, M.M., *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13(1), 43-46
- [34] Rispens, M.T., Meetsma, A., Rittberger, R., Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., Hummelen, J.C., *Chem. Commun.* **2003**, 2116-2118
- [35] Li, G., Shrotriya, V., Yao, Y., Yang, Y., *J. Appl. Phys.* **2005**, 98(4), 043704-5
- [36] Li, G., Shrotriya, V., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K., Yang, Y., *Nat. Mater.* **2005**, 4(11), 864-868
- [37] Kim, Y., Cook, S., Tuladhar, S.M., Choulis, S.A., Nelson, J., Durrant, J.R., Bradley, D.D.C., Giles, M., McCulloch, I., Ha, C.-S., Ree, M., *Nat. Mater.* **2006**, 5(3), 197-203
- [38] Kim, J.Y., Kim, S.H., Lee, H.-H., Lee, K., Ma, W., Gong, X., Heeger, A.J., *Adv. Mater.* **2006**, 18(5), 572-576
- [39] Irwin, M.D., Buchholz, D.B., Hains, A.W., Chang, R.P.H., Marks, T.J., *PNAS* **2008**, 105(8), 2783-2787
- [40] Kim, K., Liu, J., Namboothiry, M.A.J., Carroll, D.L., *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 163511 (1-3)
- [41] Thompson, B.C., Fréchet, J.M.J., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47(1), 58-77
- [42] Blouin, N., Michaud, A., Gendron, D., Wakim, S., Blair, E., Neagu-Plesu, R., Belletete, M., Durocher, G., Tao, Y., Leclerc, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(2), 732-742
- [43] Dante, M., Garcia, A., Nguyen, T.-Q., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113(4), 1596-1600
- [44] Lee, J.K., Ma, W.L., Brabec, C.J., Yuen, J., Moon, J.S., Kim, J.Y., Lee, K., Bazan, G.C., Heeger, A.J., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(11), 3619-3623
- [45] Liang, Y., Wu, Y., Feng, D., Tsai, S.-T., Son, H.-J., Li, G., Yu, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(1), 56-57
- [46] Liang, Y., Feng, D., Wu, Y., Tsai, S.-T., Li, G., Ray, C., Yu, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(22), 7792-7799
- [47] Troshin, P.A., Hoppe, H., Renz, J., Egginger, M., Mayorova, J.Y., Goryachev, A.E., Peregudov, A.S., Lyubovskaya, R.N., Gobsch, G., Sariciftci, N.S., Razumov, V.F., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19(5), 779-788
- [48] Guo, F., Kim, Y.-G., Reynolds, J.R., Schanze, K.S., *Chem. Commun.* **2006**, 1887-1889
- [49] Ghosh, A.K., Feng, T., *J. Appl. Phys.* **1978**, 49(12), 5982-5989
- [50] Tang, C.W., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48(2), 183-185
- [51] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl, F., Heeger, A.J., *Science* **1995**, 270(5243), 1789-1791
- [52] Yang, X., Loos, J., Veenstra, S.C., Verhees, W.J.H., Wienk, M.M., Kroon, J.M., Michels, M.A.J., Janssen, R.A.J., *Nano Lett.* **2005**, 5(4), 579-583
- [53] Zen, A., Saphiannikova, M., Neher, D., Grenzer, J., Grigorian, S., Pietsch, U., Asawapirom, U., Janietz, S., Scherf, U., Lieberwirth, I., Wegner, G., *Macromolecules* **2006**, 39(6), 2162-2171
- [54] Woo, C.H., Thompson, B.C., Kim, B.J., Toney, M.F., Fréchet, J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(48), 16324-16329
- [55] Al-Ibrahim, M., Ambacher, O., Sensfuss, S., Gobsch, G., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86(20), 201120(1-3)
- [56] Janssen, G., Aguirre, A., Goovaerts, E., Vanlaeke, P., Poortmans, J., Manca, J., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, 37, 287-290
- [57] Chirvase, D., Parisi, J., Hummelen, J.C., Dyakonov, V., *Nanotechnology* **2004**, 15(9), 1317-1323

- [58] Swinnen, A., Haeldermans, I., vande Ven, M., D'Haen, J., Vanhoyland, G., Aresu, S., D'Olieslaeger, M., Manca, J., *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16(6), 760-765
- [59] Swinnen, A., Haeldermans, I., Vanlaeke, P., D'Haen, J., Poortmans, J., D'Olieslaeger, M., Manca, J.V., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, 36, 251-256
- [60] Krebs, F.C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, 93(4), 394-412
- [61] Padinger, F., Rittberger, R.S., Sariciftci, N.S., *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13(1), 85-88
- [62] Jo, J., Kim, S.-S., Na, S.-I., Yu, B.-K., Kim, D.-Y., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19(6), 866-874
- [63] Yang, X., Loos, J., *Macromolecules* **2007**, 40(5), 1353-1362
- [64] Hoppe, H., Sariciftci, N.S., *J. Mater. Chem.* **2006**, 16(1), 45-61
- [65] Gunes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., *Chem. Rev.* **2007**, 107(4), 1324-1338
- [66] Hoppe, H., Niggemann, M., Winder, C., Kraut, J., Hiesgen, R., Hinsch, A., Meissner, D., Sariciftci, N.S., *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14(10), 1005-1011
- [67] van Duren, J.K.J., Yang, X., Loos, J., Bulle-Lieuwma, C.W.T., Sieval, A.B., Hummelen, J.C., Janssen, R.A.J., *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14(5), 425-434
- [68] Douhéret, O., Swinnen, A., Bertho, S., Haeldermans, I., D'Haen, J., D'Olieslaeger, M., Vanderzande, D., Manca, J.V., *Prog. Photovol. Res. Appl.* **2007**, 15(8), 713-726
- [69] Douhéret, O., Swinnen, A., Breselge, M., Van Severen, I., Lutsen, L., Vanderzande, D., Manca, J., *Microelectron. Eng.* **2007**, 84(3), 431-436
- [70] Moon, J.S., Lee, J.K., Cho, S., Byun, J., Heeger, A.J., *Nano Lett.* **2009**, 9(1), 230-234
- [71] Ma, W., Yang, C., Heeger, A.J., *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1387-1390
- [72] Shaw, P.E., Ruseckas, A., Samuel, I.D.W., *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3516-3520
- [73] van Bavel, S.S., Sourty, E., With, G.d., Loos, J., *Nano Lett.* **2009**, 9(2), 507-513
- [74] Andersson, B.V., Herland, A., Masich, S., Inganäs, O., *Nano Lett.* **2009**, 9(2), 853-855
- [75] Müller, C., Ferenczi, T.A.M., Campoy-Quiles, M., Frost, J.M., Bradley, D.D.C., Smith, P., Stingelin-Stutzmann, N., Nelson, J., *Adv. Mater.* **2008**, 20(18), 3510-3515
- [76] Shrotriya, V., Ouyang, J., Tseng, R.J., Li, G., Yang, Y., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411(1-3), 138-143
- [77] Kim, J.Y., Frisbie, C.D., *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112(45), 17726-17736
- [78] Erb, T., Zhokhavets, U., Gobsch, G., Raleva, S., Stuhn, B., Schilinsky, P., Waldauf, C., Brabec, C.J., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15(7), 1193-1196
- [79] Vanlaeke, P., Swinnen, A., Haeldermans, I., Vanhoyland, G., Aernouts, T., Cheyns, D., Deibel, C., D'Haen, J., Heremans, P., Poortmans, J., Manca, J.V., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90(14), 2150-2158
- [80] Clarke, T.M., Ballantyne, A.M., Nelson, J., Bradley, D.D.C., Durrant, J.R., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18(24), 4029-4035
- [81] Li, G., Yao, Y., Yang, H., Shrotriya, V., Yang, G., Yang, Y., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17(10), 1636-1644
- [82] Berson, S., De Bettignies, R., Bailly, S., Guillerez, S., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17(8), 1377-1384
- [83] Kawano, K., Pacios, R., Poplavskyy, D., Nelson, J., Bradley, D.D.C., Durrant, J.R., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90(20), 3520-3530
- [84] Norrman, K., Larsen, N.B., Krebs, F.C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90(17), 2793-2814
- [85] Krebs, F.C., Carle, J.E., Cruys-Bagger, N., Andersen, M., Lilliedal, M.R., Hammond, M.A., Hvidt, S., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 86(4), 499-516
- [86] Norrman, K., Gevorgyan, S.A., Krebs, F.C., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1(1), 102-112
- [87] Norrman, K., Krebs, F.C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90(2), 213-227
- [88] Krebs, F.C., Norrman, K., *Prog. Photovol. Res. Appl.* **2007**, 15(8), 697-712

- [89] Reese, M.O., White, M.S., Rumbles, G., Ginley, D.S., Shaheen, S.E., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92(5), 053307-3
- [90] Reese, M.O., Morfa, A.J., White, M.S., Kopidakis, N., Shaheen, S.E., Rumbles, G., Ginley, D.S., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92(7), 746-752
- [91] de Jong, M.P., van Ijzendoorn, L.J., de Voigt, M.J.A., *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77(14), 2255-2257
- [92] Wong, K.W., Yip, H.L., Luo, Y., Wong, K.Y., Lau, W.M., Low, K.H., Chow, H.F., Gao, Z.Q., Yeung, W.L., Chang, C.C., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80(15), 2788-2790
- [93] Charton, C., Schiller, N., Fahland, M., Hollander, A., Wedel, A., Noller, K., *Thin Solid Films* **2006**, 502(1-2), 99-103
- [94] Lungenschmied, C., Dennler, G., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., Glatthaar, M., Meyer, T., Meyer, A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91(5), 379-384
- [95] Dennler, G., Lungenschmied, C., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., Latreche, M., Czeremuszkin, G., Wertheimer, M.R., *Thin Solid Films* **2006**, 511-512, 349-353
- [96] Hauch, J.A., Schilinsky, P., Choulis, S.A., Rajoelson, S., Brabec, C.J., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93(10), 103306-3
- [97] Hauch, J.A., Schilinsky, P., Choulis, S.A., Childers, R., Biele, M., Brabec, C.J., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92(7), 727-731
- [98] Krebs, F.C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90(20), 3633-3643
- [99] Madakasira, P., Inoue, K., Ulbricht, R., Lee, S.B., Zhou, M., Ferraris, J.P., Zakhidov, A.A., *Synth. Met.* **2005**, 155(2), 332-335
- [100] Crispin, X., Marciniak, S., Osikowicz, W., Zotti, G., Denier van der Gon, A.W., Louwet, F., Fahlman, M., Groenendaal, F., De Schryver, F., Salaneck, W.R., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, 41(21), 2561-2583
- [101] Yang, X., vanDuren, J.K.J., Janssen, R.A.J., Michels, M.A.J., Loos, J., *Macromolecules* **2004**, 37(6), 2151-2158
- [102] Bertho, S., Janssen, G., Cleij, T.J., Conings, B., Moons, W., Gadisa, A., D'Haen, J., Goovaerts, E., Lutsen, L., Manca, J., Vanderzande, D., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92(7), 753-760
- [103] Kim, Y., Choulis, S.A., Nelson, J., Bradley, D.D.C., Cook, S., Durrant, J.R., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86(6), 063502-3
- [104] Zhao, Y., Yuan, G., Roche, P., Leclerc, M., *Polymer* **1995**, 36(11), 2211-2214
- [105] Zhao, J., Swinnen, A., Van Assche, G., Manca, J., Vanderzande, D., Mele, B.V., *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113(6), 1587-1591
- [106] Sivula, K., Luscombe, C.K., Thompson, B.C., Frechet, J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(43), 13988-13989
- [107] Sivula, K., Ball, Z.T., Watanabe, N., Fréchet, J.M.J., *Adv. Mater.* **2006**, 18(2), 206-210
- [108] Gevorgyan, S.A., Krebs, F.C., *Chem. Mater.* **2008**, 20(13), 4386-4390
- [109] Miyanishi, S., Tajima, K., Hashimoto, K., *Macromolecules* **2009**, 42(5), 1610-1618
- [110] Kim, B.J., Miyamoto, Y., Ma, B., Fréchet, J.M.J., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19(14), 2273-2281
- [111] Krebs, F.C., Spanggaard, H., Kjaer, T., Biancardo, M., Alstrup, J., *Mater. Sci. Eng., B* **2007**, 138(2), 106-111
- [112] Neugebauer, H., Brabec, C.J., Hummelen, J.C., Sariciftci, N.S., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 61(1), 35-42
- [113] Zimmermann, B., Würfel, U., Niggemann, M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, 93(4), 491-496
- [114] Tipnis, R., Bernkopf, J., Jia, S., Krieg, J., Li, S., Storch, M., Laird, D., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, 93(4), 442-446
- [115] Paci, B., Generosi, A., Albertini, V.R., Generosi, R., Perfetti, P., Bettignies, R.d., Sentein, C., *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112(26), 9931-9936

- [116] De Bettignies, R., Leroy, J., Firon, M., Sentein, C., *Synth. Met.* **2006**, 156(7-8), 510-513
- [117] Gevorgyan, S.A., Jørgensen, M., Krebs, F.C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92(7), 736-745
- [118] Gardette, J.-L., "Fundamental and Technical Aspects of the Photooxidation of Polymers" In *Handbook of Polymer Degradation*, Marcel Dekker, Inc.: New York, **2000**
- [119] Billingham, N.C., Calvert, P.D., Foot, P.J.S., Mohammad, F., *Polym. Degrad. Stab.* **1987**, 19(4), 323-341
- [120] Abdou, M.S.A., Holdcroft, S., *Macromolecules* **1993**, 26(11), 2954-2962
- [121] Abdou, M.S.A., Holdcroft, S., *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 1893-1901
- [122] Holdcroft, S., *Macromolecules* **1991**, 24(17), 4834-4838
- [123] Holdcroft, S., *Macromolecules* **1991**, 24(8), 2119-2121
- [124] Caronna, T., Forte, M., Catellani, M., Meille, S.V., *Chem. Mater.* **1997**, 9(4), 991-995
- [125] Caronna, T., Forte, M., Catellani, M., *Synth. Met.* **1997**, 84(1-3), 227-228
- [126] Ljungqvist, N., Hjertberg, T., *Macromolecules* **1995**, 28(18), 5993-5999
- [127] Skold, C.N., Schlessinger, R.H., *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11(10), 791-794
- [128] Wasserman, H.H., Strehlow, W., *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11(10), 795-796
- [129] Kraabel, B., Moses, D., Heeger, A.J., *J. Chem. Phys.* **1995**, 103(12), 5102-5108
- [130] Kodaira, T., Watanabe, A., Ito, O., Watanabe, M., Saito, H., Koishi, M., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100(38), 15309-15313
- [131] Xu, B., Holdcroft, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(18), 8447-8448
- [132] Abdou, M.S.A., Orfino, F.P., Son, Y., Holdcroft, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119(19), 4518-4524
- [133] Dam, N., Scurlock, R.D., Wang, B., Ma, L., Sundahl, M., Ogilby, P.R., *Chem. Mater.* **1999**, 11(5), 1302-1305
- [134] Scurlock, R.D., Wang, B., Ogilby, P.R., Sheats, J.R., Clough, R.L., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(41), 10194-10202
- [135] Ma, L., Wang, X., Wang, B., Chen, J., Wang, J., Huang, K., Zhang, B., Cao, Y., Han, Z., Qian, S., Yao, S., *Chem. Phys.* **2002**, 285(1), 85-94
- [136] Chambon, S., Rivaton, A., Gardette, J.-L., Firon, M., Lutsen, L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45(2), 317-331
- [137] Kearns, D.R., *Chem. Rev.* **1971**, 71(4), 395-427
- [138] Schweitzer, C., Schmidt, R., *Chem. Rev.* **2003**, 103(5), 1685-1758
- [139] Foote, C.S., "Detection and Characterization of Singlet Oxygen" In *Reactive Oxygen Species in Chemistry, Biology and Medicine*, Plenum Press: New York, **1988**
- [140] Haag, W.R., Hoigné, J., Gassman, E., Braun, A.M., *Chemosphere* **1984**, 13(5-6), 631-640
- [141] Kotani, H., Ohkubo, K., Fukuzumi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(49), 15999-16006
- [142] Cho, S.-H., Cheong, M.-S., Jung, K.-D., Kim, C.-S., Han, S.-H., *Appl. Catal., A* **2004**, 267(1-2), 241-244
- [143] Tandon, P.K., Baboo, R., Singh, A.K., Gayatri, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20(1), 20-23
- [144] Rodriguez, F., Blanco, M.D., Adrados, L.F., Burillo, J.C., Tijero, J.F., *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30(18), 2417-2420
- [145] Berkowitz, J., Ellison, G.B., Gutman, D., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98(11), 2744-2765
- [146] Rivaton, A., Gardette, J.-L., *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 66(3), 385-403
- [147] Rivaton, A., Gardette, J.-L., *Die Angew. Makromol. Chemie* **1998**, 261-262(1), 173-188
- [148] Rivaton, A., *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, 49(1), 163-179
- [149] Chambon, S., Rivaton, A., Gardette, J.-L., Firon, M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92(7), 785-792
- [150] Chambon, S., Rivaton, A., Gardette, J.-L., Firon, M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91(5), 394-398
- [151] Lemaire, J., Arnaud, R., Gardette, J.-L., *Rev. Gen. Caout. Plast.* **1981**, 613, 87-92

- [152] *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*; Briggs, D., Cambridge University Press: Cambridge, **1998**
- [153] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., Perkin-Elmer Corporation: Minnesota, **1992**
- [154] Wilhelm, C., Gardette, J.-L., *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 51(8), 1411-1420
- [155] *Photochemistry*; Calvert, J.G., Pitts, J.N., Wiley: New-York, **1966**
- [156] Foote, C.S., Wexler, S., Ando, W., Higgins, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90(4), 975-981
- [157] Held, A.M., Halko, D.J., Hurst, J.K., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100(18), 5732-5740
- [158] Brown, P.J., Thomas, D.S., Köhler, A., Wilson, J.S., Kim, J.-S., Ramsdale, C.M., Sirringhaus, H., Friend, R.H., *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **2003**, 67, 064203
- [159] Chen, T.-A., Wu, X., Rieke, R.D., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(1), 233-244
- [160] Louarn, G., Trznadel, M., Buisson, J.P., Laska, J., Pron, A., Lapkowski, M., Lefrant, S., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100(30), 12532-12539
- [161] Gardette, J.-L., Mailhot, B., Lemaire, J., *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, 48(3), 457-470
- [162] Mailhot, B., Gardette, J.-L., *Macromolecules* **1992**, 25(16), 4119-4126
- [163] *The Handbook of Infrared and raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules.*; Lin-Vien, D., Colthup, N.B., Fateley, W.G., Grasselli, J.G., Academic Press, Inc.: San Diego, **1991**
- [164] *Advanced Organic Chemistry*; March, J., McGraw-Hill Education: New York, **1977**
- [165] *Organic Photochemistry*; Chapman, O.L., Marcel Dekker: New York, **1973**
- [166] Penn, J.H., Owens, W.H., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(1), 82-86
- [167] Chambon, S., Manceau, M., Firon, M., Cros, S., Rivaton, A., Gardette, J.-L., *Polymer* **2008**, 49(15), 3288-3294
- [168] Robert-Banchereau, E., Lacombe, S., Ollivier, J., *Tetrahedron* **1997**, 53(6), 2087-2102
- [169] Barnes, I., Hjorth, J., Mihalopoulos, N., *Chem. Rev.* **2006**, 106(3), 940-975
- [170] *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies.*; Socrates, G., John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **2001**
- [171] Briggs, D., Beamson, G., *Anal. Chem.* **1992**, 64(15), 1729-1736
- [172] Briggs, D., Beamson, G., *Anal. Chem.* **1993**, 65(11), 1517-1523
- [173] Marciniak, S., Crispin, X., Uvdal, K., Trzcinski, M., Birgersson, J., Groenendaal, L., Louwet, F., Salaneck, W.R., *Synth. Met.* **2004**, 141(1-2), 67-73
- [174] Peeling, J., Clark, D.T., *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26(11), 3761-3772
- [175] Munro, H.S., Clark, D.T., *Polym. Degrad. Stab.* **1987**, 17(4), 319-325
- [176] Marletta, G., Pignataro, S., Toth, A., Bertoti, I., Szekely, T., Keszler, B., *Macromolecules* **1991**, 24(1), 99-105
- [177] Marletta, G., Iacona, F., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1996**, 116(1-4), 246-252
- [178] Norrman, K., Kingshott, P., Kaeselev, B., Ghanbari-Siahkali, A., *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36(12), 1533-1541
- [179] Lindberg, B.J., Hamrin, K., Johansson, G., Gelius, U., Fahlman, A., Nordling, C., Siegbahn, K., *Phys. Scr.* **1970**, 1(5-6), 286-298
- [180] Gengenbach, T.R., Chatelier, R.C., Griesser, H.J., *Surf. Interface Anal.* **1996**, 24(4), 271-281
- [181] *Spectral Database for Organic Compound (SDBS)* <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (Dernier accès le 1^{er} Juillet 2009)
- [182] Khan, A.U., Kasha, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88(7), 1574-1576
- [183] Arnold, J.S., Browne, R.J., Ogryzlo, E.A., *Photochem. Photobiol.* **1965**, 4, 963-979
- [184] Collins, R.J., Husain, D., Donovan, R.J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, 69, 145-157
- [185] Wild, E., Klingshirn, H., Maier, M., *J. Photochem.* **1984**, 25(2-4), 131-143
- [186] Jouan, X., Gardette, J.-L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29(5), 685-696

-
- [187] Piton, M., Rivaton, A., *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 53(3), 343-359
- [188] Cox, D.M., Behal, S., Disko, M., Gorun, S.M., Greaney, M., Hsu, C.S., Kollin, E.B., Millar, J., Robbins, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(8), 2940-2944
- [189] McEwen, C.N., McKay, R.G., Larsen, B.S., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114(11), 4412-4414
- [190] Krusic, P.J., Wasserman, E., Keizer, P.N., Morton, J.R., Preston, K.F., *Science* **1991**, 254(5035), 1183-1185
- [191] Zeynalov, E.B., Allen, N.S., Salmanova, N.I., *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94(8), 1183-1189
- [192] Hoppe, H., Sariciftci, N.S., *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924-1945
- [193] Savenije, T.J., Kroeze, J.E., Yang, X., Loos, J., *Thin Solid Films* **2006**, 511-512, 2-6
- [194] Yang, X., van Duren, J.K.J., Rispens, M.T., Hummelen, J.C., Janssen, R.A.J., Michels, M.A.J., Loos, J., *Adv. Mater.* **2004**, 16(9-10), 802-806
- [195] INES Education - Logiciel Calsol http://ines.solaire.free.fr/dataclim_1.php# (Dernier accès le 1^{er} Juillet 2009)
- [196] Maturová, K., Kemerink, M., Wienk, M.M., Charrier, D.S.H., Janssen, R.A.J., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19(9), 1379-1386
- [197] Chen, L.-M., Hong, Z., Li, G., Yang, Y., *Adv. Mater.* **2009**, 21(14-15), 1434-1449
- [198] Lenes, M., Morana, M., Brabec, C.J., Blom, P.W.M., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19(7), 1106-1111
- [199] Zhang, Y., Yip, H.-L., Acton, O., Hau, S.K., Huang, F., Jen, A.K.Y., *Chem. Mater.* **2009**, 21(13), 2598-2600

Ce travail a été consacré à l'étude de la stabilité photochimique de la couche active des cellules photovoltaïques organiques. L'objectif était d'étudier l'influence de la dégradation de la couche active sur les propriétés d'usage du dispositif, afin de déterminer si la durabilité de cette couche limite ou non la durée de vie des cellules. Les résultats exposés concernent le système poly(3-hexylthiophène) (P3HT) / [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PC₆₀BM). Le comportement photochimique du P3HT a tout d'abord été analysé en présence et en absence d'oxygène. La dégradation photochimique du mélange polymère / fullerène a ensuite été étudiée sur substrat inerte puis au sein de la cellule. Dans ce second cas, deux critères ont retenu notre attention : l'évolution de l'absorption dans le visible et l'évolution de la morphologie de la couche active. Dans une dernière partie, l'effet du photovieillissement de la couche active sur le rendement de photoconversion des cellules a été mesuré.

Mots-clefs - cellules photovoltaïques organiques, couche active, P3HT, PCBM, vieillissement, stabilité photochimique, morphologie

This work was devoted to the photochemical stability of the active layer of organic solar cells. The objective was to study the influence of active layer photodegradation on the device properties, so as to determine if the active layer stability limits or not the solar cells lifetime. The presented data deal with the poly(3-hexylthiophene) (P3HT) / [6,6]-phenyl-C₆₁-butanoic acid methyl ester (PC₆₀BM) system. The P3HT photochemical behaviour was first investigated in presence and in absence of oxygen. Photochemical degradation of the polymer / fullerene blend was then studied, both on an inert substrate and inside the cell. In this latter case, we especially focused on two criteria: the active layer absorbance and the blend morphology. Finally, the effects of active layer photoageing on solar cells power conversion efficiency were examined.

Keywords - organic solar cells, active layer, P3HT, PCBM, ageing, photochemical stability, morphology